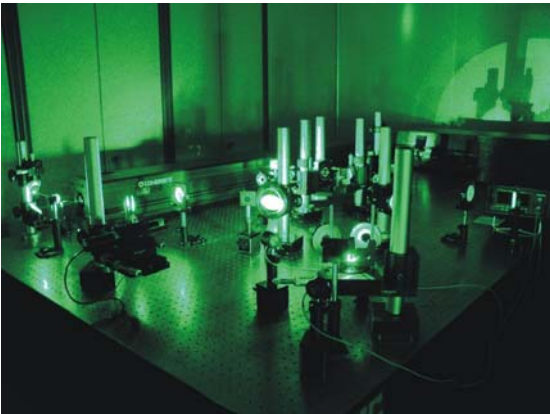


Materiales Híbridos Orgánicos-Inorgánicos

Preparados por el Método Sol-Gel para

Aplicaciones Holográficas



Presentación del trabajo desarrollado para la obtención del grado de Doctor en Ciencias Físicas, en la especialidad de Física de Materiales (Óptica y Estructura de la Materia), por la Universidad Autónoma de Madrid.



Doctorando: D. Gonzalo Ramos Zapata

Director: Dr. David Levy Cohén

Co-director: D. Tomás Belenguer Dávila

Tutor: Dr. Fernando Cussó



Trabajo desarrollado en colaboración entre el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial y el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC).



A mis padres y hermanos.

*A la memoria de 192 de mis vecinos, inocentes,
a los que siempre llevaré en mi corazón y
recordaré con mis lágrimas.*

*Y a todos aquellos que una vez merecieron ser
escuchados y cuyas palabras yacen encerradas
tras sus labios...a vosotros os regalo las mías,
porque: "cuando es verdadera, cuando nace de la
necesidad de decir, a la voz humana no hay quien
la pare. Si le niegan la boca, ella habla por las
manos, o por los ojos, o por los poros, o por donde
sea. Porque todos, toditos, tenemos algo que
decir a los demás, alguna cosa que merece ser
por los demás celebrada o perdonada" (Eduardo
Galeano, "El libro de los Abrazos").*

MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS

PREPARADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL PARA

APLICACIONES HOLOGRÁFICAS.

Índice	5
Acrónimos	9
Lista de figuras y tablas	13
Prefacio	21
Agradecimientos	23
I. Introducción	25
I.1. La holografía como revolución tecnológica.	
I.1.1. La holografía para almacenar gran cantidad de información.	
I.1.2. Holografía: conceptos generales.	
I.1.3. Tipos de hologramas: holografía de fase y de absorción, y holografía de superficie y de volumen.	
I.1.4. Mecanismos y medios de almacenamiento.	
I.1.4.1. Almacenamiento de información mediante fotopolimerización (materiales fotopolimerizables).	
I.1.4.2. Almacenamiento de información mediante el efecto fotorrefractivo (materiales fotorrefractivos).	
I.1.4.3. Almacenamiento de información mediante la deformación superficial de en termoplástico (materiales fototermoplásticos).	
I.2. El Proceso Sol-Gel.	
I.2.1. El proceso Sol-Gel: principios básicos.	

I.2.1.1. Parámetros que afectan a las reacciones.	
I.2.1.2. Procesados.	
I.2.2. Incorporación de materia orgánica.	
I.3. El proceso sol-gel para solucionar los problemas que presentan los medios holográficos clásicos.	
I.4. Referencias.	
II. Objetivos	59
II.1. Objetivos generales.	
II.2. Objetivos concretos.	
II.2.1. Nuevos materiales fotopolimerizables sol-gel para almacenamiento masivo de información.	
II.2.2. Nuevos materiales fotoconductores sol-gel como base para el desarrollo de medios reutilizables de almacenamiento de hologramas de superficie (fototermoplásticos, PT) y dispositivos de almacenamiento masivo (fotorrefractivos, PR).	
III. Materiales fotopoliméricos sol-gel	65
III.1. Introducción. Antecedentes.	
III.2. Experimental.	
III.2.1. Preparación de los materiales sol-gel fotopolimerizables basados en acrilamida para aplicaciones holográficas.	
III.2.1.1. Compuestos químicos.	
III.2.1.2. Preparación de las muestras.	
III.2.2. Caracterización de los medios sol-gel fotopolimerizables.	
III.2.3. Determinación de la MTF.	
III.2.4. Corrección del encogimiento.	
III.2.5. Proceso de creación y almacenamiento de los hologramas: difusión y polimerización.	
III.2.6. Multiplexado angular.	
III.3. Desarrollos teóricos.	
III.3.1. Teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de transmisión de fase y de volumen.	
III.3.2. Estudio del encogimiento.	
III.3.3. Modelo para describir la formación y almacenamiento de los hologramas.	

III.3.3.1. Modelo de difusión de J. T. Sheridan <i>et al.</i>	
III.4. Resultados y discusión.	
III.4.1. Caracterización general: comportamiento holográfico de los materiales fotopolimerizables sol-gel tipo GP0.	
III.4.2. Corrección del encogimiento (<i>Shrinkage</i>).	
III.4.3. Caracterización holográfica como función del porcentaje de TMOS.	
III.4.4. Control de la sintonización angular respecto a la condición de Bragg.	
III.4.5. Proceso de formación y almacenamiento de las redes de difracción.	
III.4.5.1. Evolución del proceso de creación de las redes al emplear muestras preparadas con diferentes matrices.	
III.5. Aplicación al almacenamiento masivo: multiplexado angular.	
III.6. Conclusiones.	
III.7. Referencias.	
 IV. Materiales fotoconductores sol-gel	113
IV.1. Introducción. Antecedentes.	
IV.2. Experimental	
IV.2.1. Preparación del material sol-gel basado en PVK/TNF.	
IV.2.1.1. Compuestos químicos.	
IV.2.1.2. Preparación de las muestras.	
IV.2.2. Caracterización de las propiedades funcionales del material.	
Fotoconductividad.	
IV.3. Desarrollos teóricos.	
IV.3.1. Modelo de L. Onsager.	
IV.4. Resultados y discusión.	
IV.4.1. Fotoconductividad.	
IV.4.1.1. Estudio de la fotosensibilidad para muestras basadas en NVC/TNF y en PVK/TNF.	
IV.4.1.2. Estudio de la fotosensibilidad como función de la longitud de onda de excitación (respuesta espectral).	
IV.4.1.3. Estudio de la fotosensibilidad para muestras con distintas relaciones PVK/RSiO _{1.5} .	
IV.4.1.4. Estudio de la fotosensibilidad para muestras con distintas relaciones PVK/TNF.	
IV.4.2. Modelo de L. Onsager para el estudio de la eficiencia de fotogeneración	

IV.4.2.1. Aplicación del modelo de L. Onsager a muestras con diferentes relaciones PVK/RSiO _{1.5} .	
IV.4.2.2. Aplicación del modelo de L. Onsager a muestras con diferentes relaciones PVK/TNF.	
IV.5. Aplicaciones: holografía de superficie y holografía de volumen.	
IV.5.1. Holografía de superficie (fototermoplásticos).	
IV.5.2. Holografía de volumen (fotorrefractivos).	
IV.6. Conclusiones.	
IV.7. Referencias.	
V. Conclusiones	149
VI. Líneas futuras	151
VII. Publicaciones y congresos	155
VII.1. Publicaciones en libros	
VII.2. Publicaciones en revistas	
VII.3. Presentaciones en congresos	
VIII. Apéndices	161
VIII.1. Preparación de los primeros medios sol-gel fotopolimerizables para aplicaciones holográficas sensibles al UV y al VIS.	
VIII.2. Teoría de ondas acopladas de Kogelnik	
VIII.3. Ecuaciones más relevantes del modelo de creación de hologramas de G. Zhao <i>et al.</i>	
VIII.4 Ecuaciones más relevantes del modelo de creación de hologramas de J.T: Sheridan <i>et al.</i>	
VIII.5 Proceso de ajuste y análisis de los datos correspondientes al proceso de registro y almacenamiento de los hologramas según el modelo de J. T. Sheridan <i>et al.</i>	
VIII.6. Técnicas experimentales adicionales para el estudio de los materiales fotoconductores.	

ACRÓNIMOS

AA	Acrilamida;
BAA	N,N'-metileno-bis-acrilamida;
BE	Expansor de haz;
BS	Divisor de haz;
c	Velocidad de la luz;
C	Capacidad de un condensador;
CL	Lente de colimación;
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas;
CT	Complejo de transferencia de carga;
d	Espaciado de la red; Diafragma (p. 72); Distancia entre placas de un condensador (p. 125);
D	Detector;
D _a	Coeficiente de difusión;
DBAE	2-(dibutilamino)-etanol;
DDW	<i>Distilled and Deionized Water</i> , Agua destilada y desionizada;
DMNPAA	2,5-dimetil-4-(4'-nitrofenilazo)anisol;
E	Campo eléctrico; Energía de exposición (p. 74);
ECZ	Etilcarbazol;
EO	Efecto electro-óptico;
EtOH	Etanol;
g	Distribución espacial inicial de las distancias entre los portadores de un determinado par;
GPTMS	3-glicidoxipropiltrimetóxido;
h	Constante de Planck;
HUD	<i>Head-Up Displays</i> , pantallas de proyección frontal;
I	Irradiancia;
ICMM	Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid;
INTA	Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial;

IPN	<i>InterPenetrating Network</i> , red interpenetrada;
IRG-651	1,1-dimetoxi-1-fenilacetofenona;
ITO	<i>Indium Tin Oxide coated glass substrates</i> , vidrios recubiertos con óxido de indio y estaño;
J_{ph}	Densidad de corriente fotoinducida;
K	Constante de Boltzmann;
LINES	Laboratorio de Instrumentación Espacial;
M	Espejo;
M/#	Número M;
MeOH	Metanol;
MMA	Metacrilato de metilo;
MTF	<i>Modulation Transfer Function</i> , Función de transferencia de modulación;
n	Índice de refracción;
nIR	<i>Near infrared</i> , infrarrojo cercano;
NLO	Moléculas con propiedades ópticas no-lineales;
NVC	N-vinil carbazol;
ORMOCERS	<i>Organically Modified Ceramics</i> , Cerámicas modificadas orgánicamente;
ORMOSILES	<i>Organically Modified Silicates</i> , Sílices modificadas orgánicamente;
PC	Fotoconductor (fotoconductividad);
POEA	2-fenoxietil acrilato;
PP	Fotopolímero (material fotopolimerizable);
PR	Fotorrefractivo;
PT	Fototermoplástico;
PVK	Poli(N-Vinilcarbazol);
Q	Parámetro de Klein-Cook; Figura de mérito fotorrefractivo (p. 35);
r	Relación de intensidades;
r	Tensor electro-óptico;
r_0	Distancia de termalización de pares de carga foto-generados;
R	Relación entre los ritmos de difusión y de polimerización;
RB	Rosa de Bengala;
s	Muestra;
S	Obturador; Área (p. 125);
S_{ph}	Fotosensibilidad;

sf	Frecuencia espacial;
SLM	<i>Spatial Light Modulator</i> , modulador espacial de luz;
t	Tiempo de exposición;
T	Espesor efectivo de una muestra holográfica;
T _g	Temperatura de transición vítrea;
TEA	Trietanolamina;
TMOS	Tetrametóxido de silicio;
TNF	2,4,7-Trinitrofluorenona;
TOF	<i>Time Of Flight</i> , tiempo de vuelo;
TP	Termoplástico;
<i>u</i>	Armónico de la serie que describe la población de monómero;
UV	Ultravioleta;
V	Visibilidad;
VIS	Visible;
XD	<i>Xerographic Discharge</i> , descarga xerográfica;
α	Permitividad (coeficiente de absorción); Parámetro que determina el ritmo de decrecimiento del coeficiente de difusión (p. 83);
Δn	Modulación del índice de refracción;
$\Delta\theta$	HWHM, <i>Half With at Half Maximum</i> , semi-anchura a media altura;
ε	Constante dieléctrica;
ϕ_0	Eficiencia cuántica primaria de fotogeneración de corriente;
Φ	Eficiencia de fotogeneración;
η	Eficiencia de difracción de un holograma;
κ	Coeficiente de extinción;
λ	Longitud de onda;
σ	Conductividad; Parámetro que describe los efectos no-locales en la formación de polímero durante la fotopolimerización, variancia no-local (p. 84);
σ_{ph}	Fotoconductividad.

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

A continuación se presenta una lista con todas las figuras y tablas que aparecen en este trabajo con sus pies de figura o tabla y la página en la que aparecen. El primero de los números que aparece en la codificación de las figuras y tablas corresponde al capítulo en que aparecen. El siguiente hace referencia al orden de aparición en el texto.

Capítulo I. Introducción.

- Figura I.1.** Ejemplos del uso de la interferometría holográfica (p.27).
- Figura I.2.** Ejemplos del uso de los hologramas estampados (p.28).
- Figura I.3.** Ejemplos de productos holográficos comerciales (p.29).
- Figura I.4.** Representación esquemática de un sistema típico de almacenamiento de información por técnicas holográficas (p.30).
- Figura I.5.** Fotografía de un prototipo de dispositivo para el almacenamiento holográfico desarrollado por *InPhase* y que utiliza una muestra de material fotopolimerizable como medio de registro (p.32).
- Figura I.6.** Representación esquemática de los procesos involucrados en el registro holográfico de información: registro y reconstrucción (p.33)
- Figura I.7.** Representación esquemática del mecanismo de almacenamiento de información mediante fotopolimerización propuesto por W. S. Colburn y K. A. Haines. (p.37).
- Figura I.8.** Esquema del proceso de almacenamiento de información mediante el efecto fotorrefractivo (p.39).
- Figura I.9.** Representación esquemática del mecanismo de almacenamiento de información basado en la deformación superficial de un material fototermoplástico (p.42).
- Figura I.10.** Ejemplos de piezas monolíticas de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos preparadas mediante el proceso sol-gel (p.44)
- Figura I.11.** Imágenes de SEM de geles de sílice preparados con distinto $r_{w/m}$ (p. 45).
- Figura I.12.** Imágenes de SEM de geles de sílice preparados con distinta catálisis: ácida y básica (p.45).

- Figura I.13.** Fotografía de SEM de partículas de SiO_2 y esquema del mecanismo de formación de partículas mediante la técnica de las microemulsiones (p.47).
- Figura I.14.** Imagen de SEM de una lámina de TiO_2 depositada por inmersión sobre un soporte de vidrio (p.48).
- Figura I.15.** Ejemplos de distintas posibilidades del proceso sol-gel (p.49).
- Figura I.16.** Ejemplo de los poros de un ORMOCER fotoconductor: a) moléculas dispersas dentro de los poros de la matriz (poro de la izquierda); b) moléculas de carbazol ancladas a los grupos que forman el propio poro (poro de la derecha) (p.50).

Esquema I.1. Esquema de las reacciones involucradas en el proceso sol-gel (p. 45).

Capítulo III. Materiales sol-gel fotopolimerizables como medios de registro holográfico.

- Figura III.1.** Fotografía de un vidrio de polimetil metacrilato-sílice (p.68).
- Figura III.2.** Estructuras moleculares de compuestos orgánicos usados en la preparación de los materiales sol-gel fotopolimerizables basados en AA/BAA (p.71).
- Figura III.3.** Montaje experimental utilizado para caracterizar holográficamente los materiales desarrollados (p.72).
- Figura III.4.** Geometría involucrada en el proceso de registro de hologramas de transmisión de fase y de volumen, (a), y evolución de la geometría durante el encogimiento post-registro, (b) (p.75).
- Figura III.5.** Gráfica obtenida durante el proceso de grabación de una red de difracción (p.77).
- Figura III.6.** Disposición geométrica considerada en el desarrollo de las ecuaciones de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de transmisión grabados en geometría no inclinada (p.79).
- Figura III.7.** Representación gráfica de la curva de selectividad angular de las muestras: a) TMOS+POEA+RB/2-DBAE con un 27% de eficiencia de difracción máxima y b) GPTMS+AA/BAA+RB/TEA con un 93% de eficiencia de difracción máxima (p.89).
- Figura III.8.** Eficiencia de difracción de las redes grabadas en un ORMOCER basado en MMA (p.89).
- Figura III.9.** Evolución de la eficiencia de difracción de las redes grabadas en el material sol-gel fotopolimerizable basado en AA/BAA como función de la frecuencia espacial, MTF (p.93).

-
- Figura III.10.** Datos experimentales de la falta de sintonía respecto a la condición de Bragg, como función del ángulo de inclinación de los haces de escritura, para distintas muestras, y mejor ajuste al modelo desarrollado en la **sección III.3.2**, (p.94).
- Figura III.11.** Selectividad angular de distintas muestras (p.96).
- Figura III.12.** Evolución de la eficiencia de difracción y de la fotosensibilidad con el contenido en TMOS en el estado inicial de disolución (p.96).
- Figura III.13.** Fotografía de una red de ruido de las que aparecen típicamente en los fotopolímeros (p.97).
- Figura III.14.** Evolución de la falta de sintonía angular respecto a la condición de Bragg como función de la inclinación del ángulo de registro, para muestras tipo GP0, asumiendo una modulación del índice de refracción $\Delta n = 0.019$ (p.98).
- Figura III.15.** Evolución de la falta de sintonía angular respecto a la condición de Bragg como función de la inclinación del ángulo de registro, para muestras tipo GP10, asumiendo una modulación del índice de refracción $\Delta n = 0.0105$ (p.98).
- Figura III.16.** Evolución de la falta de sintonía angular respecto a la condición de Bragg como función de la inclinación del ángulo de registro, para muestras tipo GP20, asumiendo una modulación del índice de refracción $\Delta n = 0.006$ (p.98).
- Figura III.17.** Representación gráfica de la variación del índice de refracción correspondiente a la finalización del proceso de optimización, en la que presenta el ajuste teórico a los datos experimentales, realizado a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0 (p.100).
- Figura III.18.** Solución gráfica correspondiente a la finalización del proceso de optimización, en la que presenta el ajuste teórico a los datos experimentales (modelo de J. T. Sheridan *et al.*), para una muestra tipo GP10 (p.102).
- Figura III.19.** Solución gráfica correspondiente a la finalización del proceso de optimización, en la que presenta el ajuste teórico a los datos experimentales (modelo de J. T. Sheridan *et al.*), para una muestra tipo GP20 (p.102).
- Figura III.20.** Solución gráfica correspondiente a la finalización del proceso de optimización, en la que presenta el ajuste teórico a los datos experimentales (modelo de J. T. Sheridan *et al.*), para una muestra tipo GP30 (p.102).
- Figura III.21.** Evolución del coeficiente de difusión, D_a , como función del contenido inicial de TMOS (p.103).
- Figura III.22.** Evolución de σ , parámetro que define la no-localidad del proceso de creación de los hologramas, como función del contenido inicial de TMOS (p.103).
-

Figura III.23. Selectividad angular del conjunto de cinco hologramas angularmente multiplexados en una muestra GP0 y evolución del $M/\#$ con la exposición acumulada (p.105).

Figura III.24. Selectividad angular del conjunto de 9 hologramas angularmente multiplexados en una muestra GP0 y evolución del $M/\#$ con la exposición acumulada (p.107).

Tabla III.1. Valores de los principales parámetros holográficos que presentan las diferentes aproximaciones de materiales holográficos fotopolimerizables sol-gel a los que se hace referencia en el texto (p.88).

Tabla III.2. Valores de la frecuencia espacial de la red grabada, el espesor efectivo y el real de las muestras, la eficiencia de difracción, la amplitud de modulación del índice de refracción, la exposición, la fotosensibilidad y la semi-anchura a media altura de la curva de selectividad angular para la muestra holográfica sol-gel GP0 y para algunos ejemplos significativos de materiales fotopolimerizables con la misma naturaleza (p.91).

Tabla III.3a. Valores promediados de los parámetros holográficos más relevantes y de la visibilidad empleada para el registro, como función del contenido en TMOS de la disolución inicial (p.95).

Tabla III.3b. Valores promediados del espesor y del encogimiento como función del contenido en TMOS de la disolución inicial (p.95).

Tabla III.4. Principales valores relacionados con la modelización (modelo de J. T. Sheridan *et al.*) del proceso de registro y almacenamiento holográfico de las muestras sol-gel fotopolimerizables con distintas matrices (p.101).

Tabla III.5. Tiempos de exposición, eficiencias de difracción y fotosensibilidades de las cinco redes de Bragg multiplexadas angularmente en una muestras GP0 (p.105).

Capítulo IV. Materiales sol-gel fotoconductores como parte de un medio de registro holográfico.

Figura IV.1. Moléculas empleadas en el desarrollo de los materiales sol-gel fotoconductores (p.118).

Figura IV.2. Espectro de absorción de un material sol-gel preparado a partir de NVC/TNF, antes y después de 2 horas de curado con UV (p.119).

Figura IV.3. Representación esquemática de la configuración empleada para las medidas de fotosensibilidad, en “voltaje directo” (p.120).

-
- Figura IV.4.** Representación esquemática del montaje utilizado para las medidas de fotoconductividad (p.121).
- Figura IV.5.** Fotosensibilidad como función del campo eléctrico aplicado de los materiales sol-gel basados en NVC/TNF y de los basados en PVK/TNF, medida con una luz de excitación de 514nm (p.127).
- Figura IV.6.** S_{ph} de las muestras PVK(12%)/TNF(6%) en función del campo eléctrico aplicado y para diferentes longitudes de onda de la luz de excitación (p.129).
- Figura IV.7.** S_{ph} como función del campo eléctrico aplicado (a 514 nm), para muestras que contienen un 0.21% TNF y distintos %NVC en la disolución inicial (p.130).
- Figura IV.8.** S_{ph} como función del campo eléctrico aplicado (a 514nm), para muestras que contienen un 12% NVC y distintos %TNF en la disolución inicial (p.131).
- Figura IV.9.** Evolución de la fotosensibilidad (a 514nm) de muestras que contienen un 12% NVC y distintos %TNF y para un $E \approx 22 \text{ V}/\mu\text{m}$ (p.132).
- Figura IV.10.** Ejemplo de ajuste al modelo de L. Onsager: ajuste de la eficiencia de fotogeneración obtenida experimentalmente, para una muestra PVK(12%)/TNF(0.18%) (p.134).
- Figura IV.11.** Curva de evolución de los parámetros de L. Onsager como función de la relación NVC/GPTMS en la disolución inicial para un valor fijo de la relación molar TNF/NVC (0.21%) (p.135).
- Figura IV.12.** Curvas de evolución de los parámetros de L. Onsager como función de la relación TNF/NVC en la disolución inicial y para una relación fija de NVC/GPTMS del 12% (p.137).
- Figura IV.13.** Ejemplos del uso de un material fototermoplástico clásico como medio de registro: imagen de AFM de la descomposición espinodal, y b) imagen de AFM de la red de difracción grabada (p.139).
- Figura IV.14.** Comparación de las curvas de MTF obtenidas teórica y experimentalmente, para el caso de un medio de registro compuesto por Substrato/PVK+TNF/*Staybelite* (p.140).
- Tabla IV.1.** Parámetros característicos de las muestras fotoconductoras sol-gel basadas en PVK/TNF: producto del coeficiente de absorción y el espesor, constante dieléctrica relativa, fotosensibilidad, valor experimental de la eficiencia de fotogeneración, y resultado del ajuste de la eficiencia de fotogeneración al modelo de L. Onsager (p.130).
- Tabla IV.2.** Valores de fotosensibilidad para materiales fotoconductores preparados a partir de
-

distintas aproximaciones calculadas a $E \geq 22 \text{ V}/\mu\text{m}$ (p.132).

Tabla IV.3. Parámetros resultantes del ajuste al modelo de L. Onsager y eficiencia de fotogeneración obtenida experimentalmente para las muestra sol-gel PVK(12%)/TNF(6%) y PVK(12%)/TNF(0.18%), y para una muestra polimérica clásica de PVK/TNF (p.133).

Capítulo VIII. Apéndices.

Figura VIII.1. Estructuras moleculares de algunos de los compuestos orgánicos usados en la preparación de los materiales sol-gel (p.163).

Figura VIII.2. Representación de $S(0, \nu)$, modelo de Kolgelnik (p.168).

Figura VIII.3. Representación gráfica de $S(\xi, \pi/2)$, modelo de Kolgelnik (p.170).

Figura VIII.4. Representación gráfica de $n(k)$, que incluye el efecto de la modulación del índice de refracción del medio de registro (p.170).

Figura VIII.5. Comparación entre la curva de selectividad angular teórica (teoría de ondas acopladas de Kogelnik) y la experimental (p.171).

Figura VIII.6. Evolución de las componentes que describen la población de monómero como función de ξ [$f(E)$] para una muestra tipo GP0 (p.187).

Figura VIII.7. Evolución de la población de polímero, como función de ξ , para una muestra tipo GP0, calculada teóricamente de dos formas (p.189).

Figura VIII.8. Evolución de las componentes que describen la población de monómero polimerizado, como función de la exposición, para una muestra tipo GP0 (p.190).

Figura VIII.9. Imagen final de la evolución temporal de las poblaciones de monómero y polímero, como función de la variable espacial, para una muestra tipo GP0, y para los siguiente valores de los principales parámetros empleados durante el ajuste: $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.01$ (p.191).

Figura VIII.10. Imagen final de la evolución temporal de las poblaciones de monómero y polímero, como función de la variable espacial, para una muestra tipo GP0, y para: $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.1$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.01$ (p. 191).

Figura VIII.11. Imagen final de la evolución temporal de las poblaciones de monómero y polímero, como función de la variable espacial, para una muestra tipo GP0, y para: $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 1.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.01$ (p. 191).

Figura VIII.12. Imágenes finales de la evolución temporal de las poblaciones de monómero y polímero, como función de la variable espacial, para una muestra tipo GP0, y para:

i.4) $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.0$, $R = 0.1$ y $\sigma = 0.01$; i.5) $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.0$, $R = 1.0$ y $\sigma = 0.01$ (p.192).

Figura VIII.13. Imágenes finales de la evolución temporal de las poblaciones de monómero y polímero, como función de la variable espacial, para una muestra tipo GP0, y para: i.6) $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.0$; i.7) $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.1$ (p. 192).

Figura VIII.14. Evolución de las componentes que describen las poblaciones de monómero y polímero, como función de la exposición, para una muestra tipo GP0, empleando como parámetros de ajuste $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.01$, en las siguientes situaciones: en el centro de una franja iluminada, $xd = \Lambda$, periodo = L ; a mitad de un periodo, $xd = \Lambda/2$, periodo = $L/2$; y en una posición intermedia, $xd = \Lambda/4$, periodo = $L/4$ (p.194).

Figura VIII.15. Ejemplo gráfico de una buena elección de semilla (para asegurar que se trabaja en la primera región de modulación de índice y no en una región de sobre-modulación) para una muestra tipo GP0. Relación existente entre eficiencia y modulación de índice resultado de aplicar la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de fase y de volumen (p.196).

Figura VIII.16. Comparación de las curvas teóricas que describen la evolución de la eficiencia de difracción como función de ξ calculadas a partir de la interpolación y de la integral numérica. Determinación del valor de ξ , ξ_p , para el que se obtiene el máximo de eficiencia (tcp) en el caso de una muestra tipo GP0 (p.197).

Figura VIII.17. Curva experimental que describe la evolución de la eficiencia de difracción como función del tiempo de exposición para el caso de una muestra tipo GP0 (p.199).

Figura VIII.18. Distintas curvas teóricas que describen la evolución de la eficiencia de difracción como función de ξ calculadas a partir de la interpolación y de la integral numérica, y experimentales, en función de del tiempo de exposición, para el caso de una muestra tipo GP0 (p.200).

Figura VIII.19. Distintas curvas experimentales de eficiencia para el caso de una muestra tipo GP0 (p.201).

Figura VIII.20. Primera aproximación de ajuste teórico a los datos experimentales, a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, empleando como semillas $a := -2.875$, $b := 1.5 \times 10^{-2}$, $c := R_I \times 1.35$, $alf := 0.0$, $C_s := 2.792 \times 10^{-5}$, $sig = 0.01$, para una muestra tipo GP0. Se marca el valor máximo de ξ hasta el que llega el ajuste teniendo en cuenta los valores semilla de $\kappa(b)$ y del *offset* (a) (p.202).

- Figura VIII.21.** Solución gráfica correspondiente al primer proceso de optimización (búsqueda de un mejor $C(R)$ que el seleccionado como semilla) del ajuste teórico a los datos experimentales, realizada a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0 (p.204).
- Figura VIII.22.** Representación gráfica de la matriz que define el error como función de los valores de a y b , y del mínimo error, para una muestra tipo GP0 (p.205).
- Figura VIII.23.** Solución gráfica correspondiente al proceso de optimización de a (*offset*) y b (κ) del ajuste teórico a los datos experimentales, realizada a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0. Solución al proceso de optimización: $a = -1.95$, $b = 1.3 \times 10^{-2}$. El valor máximo de ξ hasta el que llega el ajuste pasa a ser $t_{max} \cdot b \cdot Irr + a = 5.902$ (p.206).
- Figura VIII.24.** Solución gráfica correspondiente al proceso de optimización de C y C_s del ajuste teórico a los datos experimentales, realizada a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0. Solución al proceso de optimización, pasan a ser: $C = 0.3912$, $C_s = 2.582 \times 10^{-5}$ (p.207).
- Figura VIII.25.** Solución gráfica correspondiente a los procesos de optimización de α y σ del ajuste teórico a los datos experimentales, realizada a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0. Solución: 1) $\alpha = -1 \times 10^{-6}$, y 2) $\sigma = 0.01$ (p.208).
- Figura VIII.26.** Representación gráfica de la matriz que define el error (y su mínimo), como función de los valores de α y $C(R)$, para una muestra tipo GP0 (p.210).
- Figura VIII.27.** Solución gráfica en la que se muestra la eficiencia de difracción correspondiente a la finalización del proceso de optimización, y en la que se presenta el ajuste teórico a los datos experimentales, realizado a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0 (p.212).
- Figura VIII.28.** Representación gráfica de la variación del índice de refracción (calculada a partir de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de fase y de volumen) correspondiente a la finalización del proceso de optimización, en la que se presenta el ajuste teórico a los datos experimentales, realizado a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0 (p.213).
- Figura VIII.29.** Representación esquemática del montaje experimental empleado para los experimentos de descarga xerográfica sobre las muestras sol-gel de material fotoconductor basadas en PVK/TNF (p.215).

PREFACIO

En el inicio de este trabajo de tesis, se planteó, en el marco de la colaboración entre el Laboratorio de Instrumentación Espacial (LINES) del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) y el Grupo de Sol-Gel del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICMM), continuar con el desarrollo de medios de almacenamiento permanente y masivo de información (fotopolímeros). Por otra parte, también se planteó establecer una línea de trabajo para desarrollar medios de almacenamiento de información ya fuera en forma de hologramas de superficie como de volumen, y que pudieran ser reutilizados (termoplásticos y fotorrefractivos, respectivamente), con idea de emplearlos o en aplicaciones relacionadas con el almacenamiento masivo de información por técnicas holográficas o como medios de registro en técnicas de análisis no destructivas (interferometría holográfica).

En la era actual en la que la información se ha convertido en uno de los activos de mayor importancia para la humanidad, los medios que permiten su obtención, almacenamiento y transmisión resultan ser claros objetivos de desarrollo para la investigación básica y tecnológica. Esta es la razón por la que “La Óptica” ha cobrado tanto interés en las últimas décadas, pues está presente en todos los campos de importancia para la información: la adquisición (por ejemplo, obtención por métodos ópticos de propiedades microscópicas de materiales, de información sobre los orígenes del universo, etc.), el almacenamiento (medios con altas capacidades de almacenar información, reutilizables, en los que acceder a ella con gran rapidez, computación óptica, etc.) y la transmisión (comunicaciones ópticas). Para poder implementar las técnicas ópticas en distintas aplicaciones que permitan mejorar la “Sociedad de la Información”, es imprescindible un desarrollo paralelo de los materiales que permitan aprovechar su verdadero rendimiento. En este sentido, el interés por el desarrollo de medios de almacenamiento holográfico tiene su origen en la extraordinaria importancia que la holografía, al igual que otras técnicas ópticas, han pasado a tener en todos los ámbitos de la vida, desde en el apartado puramente estético y relacionado con el ocio, hasta en la tecnología de mayor actualidad. Aunque a lo largo del trabajo que se presenta se explicará en mayor detalle cuáles son las ventajas de la holografía, podría decirse que es su particular característica de permitir grabar la información no sólo de la variación de intensidad si no también de la variación de la fase, lo que la convierte en una técnica tan atractiva, incluso para el

caso de aplicaciones relacionadas con los proyectos espaciales, dada la limitación de tamaño y peso que estos siempre requieren.

En el caso de los materiales fotopoliméricos, y desde hace más de 10 años, el grupo de INTA-CSIC ha estado trabajando en el desarrollo de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, preparados por el método sol-gel, para aplicaciones holográficas. El método sol-gel fue propuesto por primera vez como método para preparar este tipo de materiales en 1996 (P. Cheben, T. Belenguer, A. Núñez, D. Levy, y F. del Monte, *Opt. Lett.*). Fue sugerido como una manera de obtener un producto final rígido y así evitar el encogimiento (*shrinkage*) que los materiales puramente orgánicos solían presentar durante el proceso de registro y el curado posterior. Los materiales holográficos sol-gel suelen prepararse mediante la incorporación de una mezcla de monómeros y un complejo fotoiniciador en la solución inicial del proceso de preparación. De esta manera, las moléculas orgánicas quedan homogéneamente embebidas dentro de los poros de la matriz inorgánica o híbrida resultante de la hidrólisis y condensación de los precursores sol-gel empleados, resultando un material que destaca por una calidad óptica excelente y que puede ser procesado en multitud de formas y tamaños (películas delgadas o gruesas o muestras masivas). El índice de refracción del material híbrido resultante resulta ser ajustable mediante la modificación total o parcial de la matriz soporte y/o del componente orgánico fotosensible. En la primera demostración de la validez de un material sol-gel como medio para grabar una red de difracción mediante iluminación UV, la eficiencia de difracción se acercó al 100%, a pesar de que la amplitud de modulación del índice de refracción que se obtuvo era moderada. Los hologramas grabados resultaron ser muy estables (la eficiencia de difracción sólo cayó un 5% después de 6 meses de haber hecho el registro). Desde entonces, se realizaron diferentes modificaciones de la composición química con el fin de desplazar la longitud de onda de registro hasta el visible e intentando mejorar las propiedades holográficas.

En el caso de los otros tipos de materiales, fototermoplásticos y fotorrefractivos (PR), el interés provenía, por una parte, de la necesidad de desarrollar medios que pudieran ser empleados en técnicas de análisis no destructivas, interferométricas (Speckle y holografía). A la hora de hacer interferometría holográfica, el medio con el que trabajábamos de manera más habitual era el fototermoplástico formado por un fotoconductor y una capa de termoplástico. La idea de conseguir un medio fototermoplástico en el que el fotoconductor permaneciera y fuera el termoplástico el que fuera cambiándose, fue el motor de esta línea de trabajo. Y, por otra parte, del interés que despertaba el desarrollo de materiales PR sol-gel, dadas sus características como medios de almacenamiento de información. Este interés se centró en la búsqueda de una matriz fotoconductora que contara, sobre todo, con una buena fotosensibilidad, en la que, posteriormente, dispersar moléculas con propiedades ópticas no-lineales.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecerle la oportunidad de realizar mi tesis doctoral al Dr. David Levy y a D. Tomás Belenguer, a los que también querría agradecer su inestimable ayuda y su continuo esfuerzo por enriquecer mi formación.

Al INTA, por la beca Rafael Calvo Rodés que me fue concedida y bajo la que realicé gran parte de mi trabajo y a D. Jose Torr s Riera por la confianza que ha demostrado tener en mi trabajo. Pero en especial, a la Dra. M^a Dolores Sabau por estar siempre dispuesta a ayudarme con todo lo que en el INTA ocurre.

A mi tutor, quien se encarga con excelsa generosidad de resolver todos los atascos burocráticos en los que me veo inmerso. Aunque luego nunca se deja invitar a un café...: “gracias, Fernando”.

A todos mis compañeros del INTA:  ngela María, por ayudarme con todo lo relacionado con el INTA, Armonía, por ser una investigadora principal tan paciente, Carmen, por intentar enseñarme las partes maravillosas de la ingeniería  ptica, Concha, porque siempre escuchas y siempre est s dispuesta a ayudar en lo que sea, Marianela, mi compañera de pesares y de beca, Raquel, Benjamín, por sacarme siempre una sonrisa y por la ayuda técnica excelente que, aun teniendo que intercambiarla por gran cantidad de favores siempre me has prestado, Luis, por ser un óptico de la Autónoma, con el nivel que eso implica, a Dani, a Pilar, quien sin la química se hubiera convertido en una asignatura imposible, a Antoñito, a Hugo, y a Joaquín, Juanjo y Goyo, que a pesar de haber marchado lejos, siempre han compartido un rato de agradable charla y fresquita cerveza... y por la paciente ayuda que siempre me prestan. Y en especial a Tomás, quien me acog  con mucho cariño y de cuya mano he entrado en el mundo de la holografía: “a ti te responsabilizo directamente de la pasión que por ella siento”. No sólo tienes la impresionante capacidad de entenderlo todo si no que, además, siempre intentas que yo también lo entienda. Muchas gracias, de veras. Y a Chelo y Raquel, sin quienes mi actividad compartida se hubiera convertido en el más profundo caos: “menos mal que le dais armonía”.

A mis compañeros del ICMC-CSIC (Eva, Carmen, Rosario, Alberto, Marcos) que se han esforzado por enseñarme que la química no es tan mala.

A mis amigos: Mar, Paula, Guillermo, Carlos, Víctor, Juan, Nano, etc., que me recuerdan que las cosas nunca son tan terribles como yo pienso. Y que siempre est n ahí: “sois especiales y

valéis mucho. Y espero teneros siempre cerca, cuidaros”.

A mis amigos y compañeros del equipo de baloncesto, o del baloncesto en general, Mario, Jesús, Ramiro, Kike, Pablo, Carlos, Iñaki...y a otros buenos amigos, Kikutxo, Javi y, sobre todo, a Andoni, porque sin la paz y la ayuda de la manada, creo que conozco un lobo que no habría llegado hasta aquí. Gracias, amigos.

Pero, sobre todo y por encima de todo y todos, a mi familia, esas personas que siempre han estado a mi lado, me han prestado ayuda de manera incondicional, me han levantado cuando me veían caído, han reído conmigo cuando mi risa no quería aparecer, y enjugado mis lágrimas cuando lo necesité. Os quiero, y os lo agradezco.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

Capítulo I. ÍNDICE

- I.1. La holografía como revolución tecnológica.
 - I.1.1. La holografía para almacenar información: antecedentes históricos.
 - I.1.2. Holografía: conceptos generales.
 - I.1.3. Tipos de hologramas: holografía de fase y de absorción, holografía de superficie y de volumen.
 - I.1.4. Mecanismos y medios de almacenamiento.
 - I.1.4.1. Almacenamiento de información mediante fotopolimerización (Materiales fotopolimerizables).
 - I.1.4.2. Almacenamiento de información mediante el efecto fotorrefractivo (Materiales fotorrefractivos).
 - I.1.4.3. Almacenamiento de información mediante la deformación superficial de un termoplástico (Materiales fototermoplásticos).
- I.2. El Proceso Sol-Gel.
 - I.2.1. El proceso Sol-Gel: principios básicos.
 - I.2.1.1. Parámetros que afectan a las reacciones.
 - I.2.1.2. Procesados.
 - I.2.2. Incorporación de materia orgánica.
- I.3. El proceso sol-gel para solucionar los problemas que presentan los medios holográficos clásicos.
- I.4. Referencias.

En este capítulo se presenta una visión general de los principales temas que se han tratado durante el desarrollo de esta tesis doctoral. En particular, se plantea el interés de la holografía como técnica cuyas aplicaciones son capaces de cubrir una amplia variedad de campos, entre los que se incluye el almacenamiento de información. Posteriormente, se comentará la importancia del desarrollo de medios adecuados para almacenar información mediante técnicas holográficas y algunos de estos medios, tratándose brevemente los mecanismos de almacenamiento asociados a algunos de ellos; en particular, los relacionados con los materiales que se han desarrollado durante este trabajo, que serán los medios fotopolimerizables, los fotorrefractivos y los fototermoplásticos.

Por otra parte, se introducirá el proceso sol-gel como método químico que permite preparar materiales orgánicos, inorgánicos e híbridos, poniendo especial atención en las características concretas que dicho proceso permite conferirle al producto final de reacción. Por último, se responderá a la cuestión: ¿por qué utilizar el proceso sol-gel para desarrollar medios de almacenamiento holográfico de información? Es decir, se mostrarán las capacidades del proceso sol-gel para ser empleado como ruta de preparación de medios híbridos orgánicos-inorgánicos para aplicaciones holográficas y se comentarán las principales ventajas de emplear este proceso para la obtención de estos medios de almacenamiento.

I.1. La holografía como revolución tecnológica.

Holografía es una palabra de origen griego que significa “grabado completo”.[I.1] Los principios físicos de esta técnica involucran el grabado del patrón de interferencia formado entre haces de luz coherentes, con la particularidad de almacenarse la información relativa tanto a la intensidad como a la fase (“grabado completo”). La subsiguiente iluminación del patrón grabado con uno de los haces, permite reconstruir o recuperar la información contenida en el otro haz.[I.2-I.6] En el caso específico del almacenamiento holográfico de gran cantidad de información, uno de los haces es el haz información (o haz objeto o sujeto) y contiene un patrón bidimensional de “unos” y “ceros” representando datos digitales. El otro haz es el haz referencia, que se usa para formar el patrón de interferencia que se graba y, posteriormente, para reconstruir el haz información.

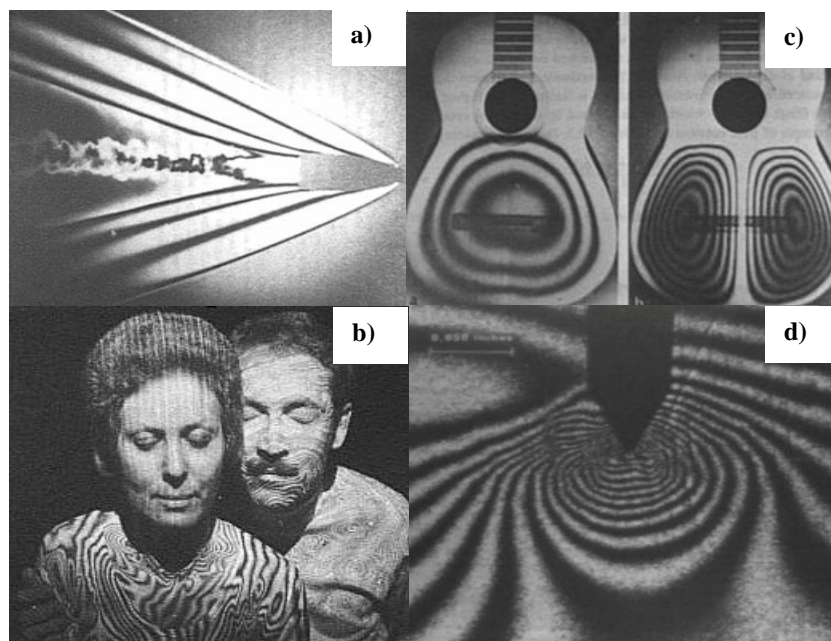


Figura I.1. Ejemplos del uso de la interferometría holográfica: a) fotografía de la imagen de una bala en vuelo observada mediante un holograma de doble exposición;[I.2] b) Autorretrato holográfico de doble pulso de Margaret Benyon y John Webster (las franjas de traslación indican que John se encontraba relajado y que Margaret movía la cabeza);[I.3] c) modos de vibración de una guitarra obtenidos mediante interferometría holográfica de tiempo promedio;[I.2] y d) franjas interferenciales observadas en tiempo real al incidir con un punzón sobre una placa metálica.[I.2]

El inicio histórico del desarrollo de técnicas ópticas de almacenamiento de datos puede fecharse en 1891, año en el que Lippmann demostró el primer método para obtener fotografías en color interfiriendo un haz de luz con su propio reflejo. Después del revelado, se formaban estructuras periódicas de planos de plata separados por una distancia $\lambda/2n$ (siendo n el índice de

refracción de la emulsión). Al iluminar con luz blanca, se producía interferencia constructiva en la luz reflejada sólo a la longitud de onda que originalmente formaba los planos, produciendo una imagen coloreada. En general, se generaba una longitud de onda algo menor al producirse un cierto encogimiento (*shrinkage*) de la emulsión. A primer orden, el ancho de banda de la luz reflejada era inversamente proporcional al número de planos y al espesor de la emulsión. El proceso se llamó “heliografía interferencial” (*interference heliography*). IBM hizo un primer intento para emplear el proceso Lippmann en el almacenamiento de información mediante el registro de 20 longitudes de onda discretas en una determinada porción de material.[I.7] Pero, en realidad, la holografía pasó a formar parte activa de nuestras vidas a partir de 1948. En ese año, Dennis Gabor[I.8] propuso y demostró la manera de reconstruir un frente de ondas previamente almacenado mediante la interferencia de dos haces luminosos: Gabor inventó un método para mejorar la resolución de las imágenes obtenidas con un microscopio electrónico y, aunque no pudo demostrar sus principios con ondas electrónicas, sí que fue capaz de hacerlo con luz visible.[I.2]

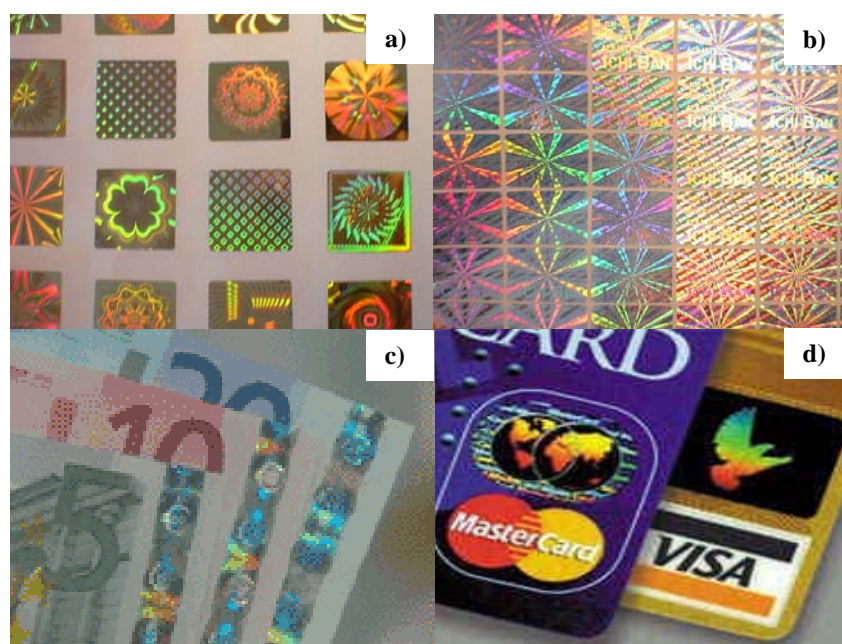


Figura I.2. Ejemplos del uso de los hologramas estampados con fines artísticos (a y b) y con fines relacionados con la seguridad (c y d).

En la actualidad, además de una técnica muy valiosa para el almacenamiento masivo de datos de rápido acceso (se puede acceder a los datos almacenados en las tres dimensiones de un cierto material en tiempo del orden de los microsegundos), y otras aplicaciones relacionadas con la interferometría (**Figura I.1**), la cotidianidad de los hologramas está presente desde en los sistemas de seguridad de la mayoría de las tarjetas de crédito hasta en multitud de figuras artísticas que

aprovechan su carácter de imagen tridimensional para impresionar (**Figura I.2**). Más aún, la holografía ha pasado a estar presente desde en las cadenas de producción de piezas cuya estructura debe revisarse antes de ser comercializadas,[I.9] hasta en las redes de difracción que se emplean en algunos de los más sofisticados instrumentos de análisis espectral (**Figura I.3**). Pero la holografía resulta muy útil en otra gran cantidad de ámbitos:[I.10] en medicina (correlación holográfica aplicada a la detección precoz del cáncer de mama o de pulmón[I.11]), en seguridad[I.12] (pantallas de cajeros automáticos, hologramas en papel moneda y tarjetas de crédito...), en el desarrollo de dispositivos HUD (*Head-Up Displays*, pantallas de proyección frontal) en aviones y automóviles,[I.13] filtros espaciales para protección ocular contra radiación láser y para sistemas de visión artificial,[I.14] acopladores a guías de ondas ópticas,[I.15] interconexiones ópticas,[I.16] escáneres[I.17] y difusores[I.18] holográficos, aplicaciones en la automoción (indicadores de perímetro, filtros de radiación solar infrarroja, y sistemas holográficos de luz del freno en la ventana trasera[I.19,I.20]), sistemas de fotolitografía holográfica para la fabricación de circuitos integrados,[I.21] etc. Asimismo, además de las ventajas que presentan desde el punto de vista metrológico, también existen muchas aplicaciones holográficas que resultan de gran interés a la hora de abordar misiones en ambiente espacial.[I.22]

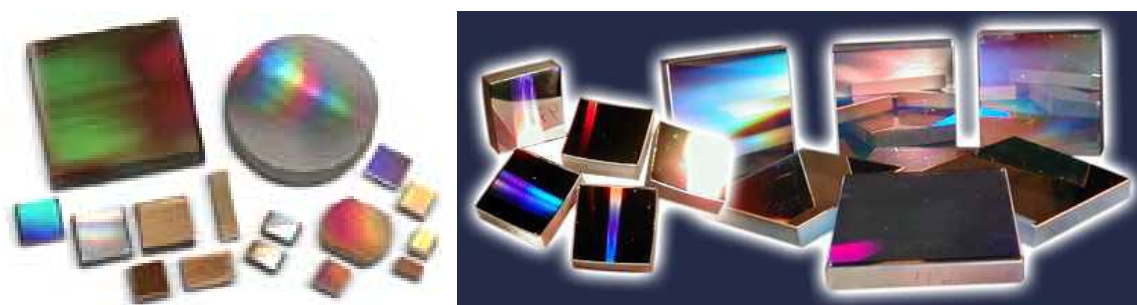


Figura I.3. Ejemplos de productos holográficos comerciales (redes de difracción).

Una vez establecida la importancia de la holografía en nuestras vidas, es quizá el momento de fijarse en todos los elementos que resultan necesarios para poder implementarla: una fuente de iluminación adecuada, los componentes ópticos (lentes, espejos, divisores de haz... y sus correspondientes monturas) y, por supuesto, el medio en el que almacenar los datos. Los dos primeros han tenido un desarrollo impresionante: en el caso de las fuentes de iluminación, por ejemplo, con la aparición del láser. En el caso de los componentes ópticos, el impulso para su desarrollo ha venido ayudado por la necesidad de adecuar la óptica a distintas necesidades experimentales: trabajos con guías de onda, con fibras ópticas, en espectroscopia, etc.[I.23,I.24]

Por último, es claro que resulta de gran importancia el desarrollo de medios adecuados para el registro holográfico en sus distintas versiones: holografía de amplitud, de fase, de superficie y de

volumen. Existen multitud de ellos, con diferentes mecanismos de almacenamiento: mediante deformación superficial fotoinducida (fototermoplásticos), mediante modulación del índice de refracción debido a la distribución de cargas producida por la luz (fotorrefractivos), mediante modulación del índice de refracción por el efecto de los cambios de densidad producidos por la luz (fotopolímeros), etc. Asimismo, existen multitud de vías para la preparación: evaporación, crecimiento de cristales (Czochralski), Langmuir-Blodget, deposición química en fase vapor, etc.[I.25] Sin embargo, aún no se ha llegado a la obtención de un material que reúna todas las características necesarias para ser el medio óptico en el que almacenar información holográficamente.[I.23,I.24]

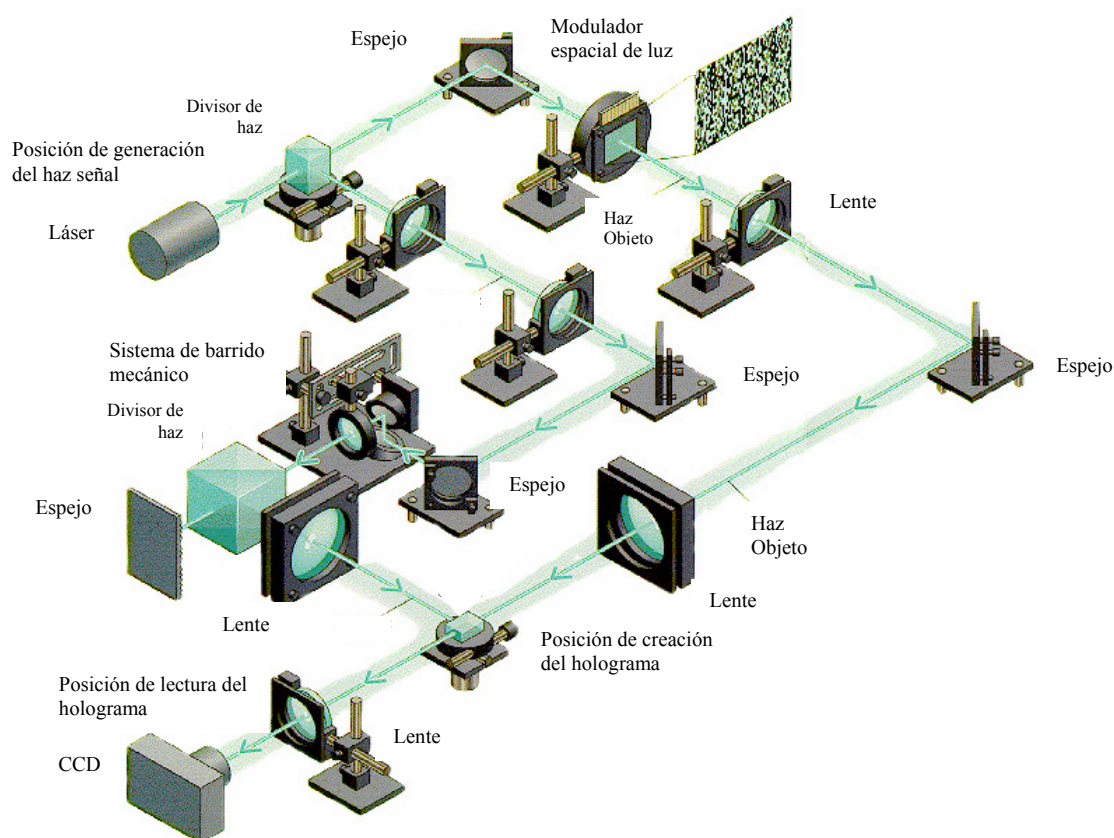


Figura I.4. Representación esquemática de un sistema típico de almacenamiento de gran densidad de información por técnicas holográficas.

I.1.1. La holografía para almacenar gran cantidad de información.

Existen multitud de ámbitos de la vida en los que se ha hecho indispensable un aumento de la capacidad de almacenamiento de información.[I.23,I.26] En la actualidad, la holografía se ha convertido en una importante alternativa a las técnicas clásicas de almacenamiento de información

(a las tecnologías de almacenamiento basadas en dispositivos magnéticos y en dispositivos ópticos convencionales) debido a que permite guardar información en las tres dimensiones de un cierto material (aumentando la densidades de almacenamiento de datos) y acceder a ella con gran rapidez.[I.2,I.7,I.10,I.23,I.24,I.27,I.28] Mientras que en el caso de la holografía convencional es la luz dispersada por un objeto tridimensional la que se graba y reconstruye para su observación visual, en el almacenamiento holográfico se emplea la luz proveniente de un objeto binario de carácter electrónico llamado modulador espacial de luz (*spatial light modulator*, SLM). En la **Figura I.4**, el SLM (que puede ser, por ejemplo, de cristal líquido) actúa como una pantalla de pequeños obturadores abiertos y cerrados, “unos” y “ceros”, respectivamente, que representan la información que se pretende almacenar.[I.7]

A pesar de que sus inicios están fechados a principios de los años cincuenta, no fue, hasta el desarrollo de fuentes de iluminación coherentes, que la holografía empezó a ser considerada como algo más que una curiosidad óptica.[I.2,I.7] Esta consideración cambió a principio de los años sesenta con el trabajo llevado a cabo en el Instituto de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Michigan. En 1962, Leith y Upatnieks comenzaron la publicación de una serie de trabajos demostrando una nueva aproximación a la holografía óptica.[I.29] En 1963, Pieter van Heerden, de los laboratorios Polaroid de Cambridge, Massachusetts,[I.30] estableció los conceptos básicos de la “Teoría de almacenamiento óptico de información en sólidos”. A través de esta teoría, P. van Heerden postuló que el registro de patrones de interferencia en un medio tridimensional podía ser empleado como método de almacenamiento y posterior recuperación de información. Asimismo, desarrolló la idea de emplear el almacenamiento tridimensional como una memoria asociativa.[I.7] Hacia 1966, Leith y sus colegas contaban ya con pruebas convincentes de que la holografía podía resultar práctica y que el uso de una fuente láser era vital para su desarrollo, entre otras cosas, porque permitía eliminar el problema de la aparición de imágenes especulares inherentes al método de Gabor de registro en eje. Leith y Upatnieks demostraron la viabilidad del grabado fuera de eje.[I.31] Y aunque ya P. van Heerden discutió el multiplexado de numerosos hologramas en un volumen común del medio de registro mediante el cambio del ángulo del haz de referencia o de la longitud de onda o de ambos, y Leith y su grupo de trabajo demostraron el almacenamiento de varias imágenes mediante el giro de la placa fotográfica,[I.31] no fue hasta 1973 que el multiplexado angular fue aplicado al almacenamiento de información.[I.32]

Pero el desarrollo del almacenamiento holográfico como concepto práctico no ha resultado sencillo. Hace algo más de 10 años, cuando la tecnología basada en discos magnéticos pareció llegar a su límite, el almacenamiento holográfico de datos pasó al centro de la escena. Sin embargo, puesto que la capacidad de los discos magnéticos desafió las expectativas, el interés sobre las alternativas basadas en medios holográficos disminuyó y las grandes compañías cesaron su

investigación en esta línea. De hecho, aún no hay ningún dispositivo comercial que permita utilizar estos materiales para aplicaciones de almacenamiento holográfico después de 40 años de investigaciones. Hasta la fecha, los productos comerciales habían sido fundamentalmente artísticos y relacionados con sistemas de seguridad (tarjetas de crédito). Gran parte de culpa puede ser atribuida a la ausencia de lo que se denominan “tecnologías disponibles”: el modulador espacial de luz, el sistema detector (*detector array*), el láser y el medio de registro y almacenamiento. Todas estas tecnologías no estaban disponibles en los sesenta y los setenta y para que se produjera su desarrollo fue necesaria la aparición de consumidores potenciales en la industria de la electrónica y el entretenimiento. Los relojes, los televisores y ordenadores portátiles y los teléfonos móviles han proporcionado el impulso económico necesario para el desarrollo de los dispositivos de cristal líquido, convirtiendo los SLM en una realidad. Las cámaras de vídeo y los dispositivos de imagen digital han hecho lo propio con los detectores. El desarrollo del láser benefició el lanzamiento de los productos de almacenamiento óptico como son los CD de sonido, los CD-ROM y los elementos de almacenamiento magneto-óptico. Por tanto, el almacenamiento holográfico se ha surtido del desarrollo de componentes para otras aplicaciones. Esto, por contra, no es aplicable al caso de los materiales. Las características únicas con las que cuenta la holografía establecen requisitos tan específicos para los materiales, que su desarrollo queda al margen del resto de aplicaciones.[I.7]

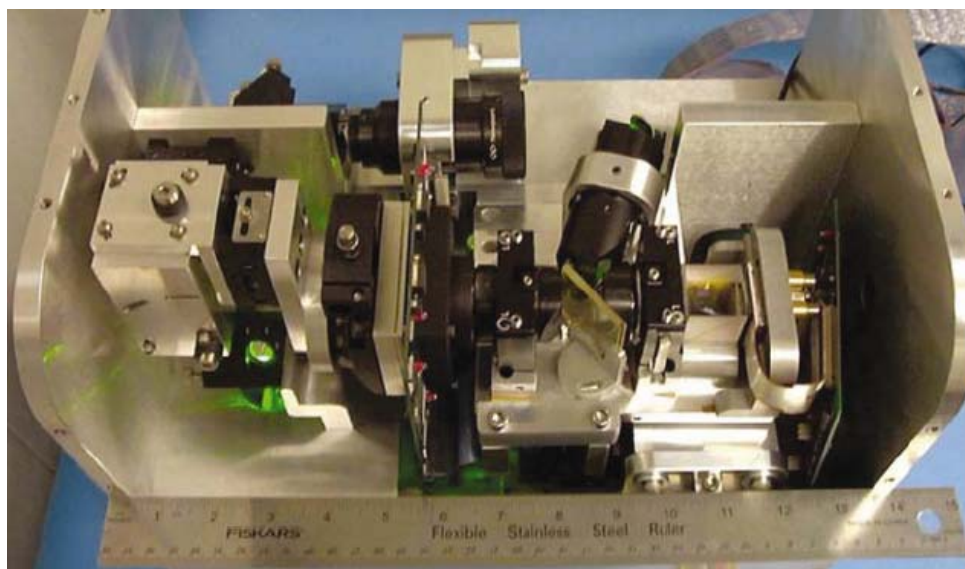


Figura I.5. Fotografía de un prototipo del dispositivo para el almacenamiento holográfico desarrollado por *InPhase* y que utiliza una muestra de material fotopolimerizable como medio de registro.

Sin embargo, un pequeño número de firmas (*DuPont*, *Aprilis*, *InPhase*, etc.), así como algunos investigadores, han mantenido un intenso trabajo tanto en el desarrollo de materiales de registro holográfico como en el de dispositivos para poder emplearlos. Empujados parcialmente por

la llegada de los videos digitales y los problemas con las películas de almacenamiento características de estos videos, las opciones comerciales para el almacenamiento holográfico empezaron a emerger. De esta manera, y aprovechando las ventajas potenciales de los hologramas (elevadas densidades de almacenamiento de datos y rápido acceso a los mismos) empresas como *InPhase*, cuya sede está en Longmont (Colorado), y *Aprilis*, con sede en Maynard (Massachusetts), han conseguido en los últimos años pasar de densidades de almacenamiento del orden de los 100 Gbits/pulgada² (o 150bits/μm²) y ritmos de transmisión de datos de 1.0 Gbits/s,[I.7,I.33-I.35] hasta las actuales 350Gb/pulgada² de *InPhase*, uno de cuyos prototipos se muestra en la **Figura I.5** (*InPhase* ha alcanzado capacidades de almacenamiento del orden de 300GB en discos del tamaño de los CDs o DVDs actuales, cuya capacidad no supera los 4.7GB).[I.35] Los datos pueden ser, además, leídos con mayor rapidez que con las técnicas clásicas (a unos 20-40 MBytes/s) y debido a la manera en la que se almacena la información, también resulta posible utilizar otras técnicas de búsqueda (por ejemplo, correlación holográfica).[I.23] Estas características sitúan a la holografía a la vanguardia de las tecnologías de almacenamiento y lectura de información.

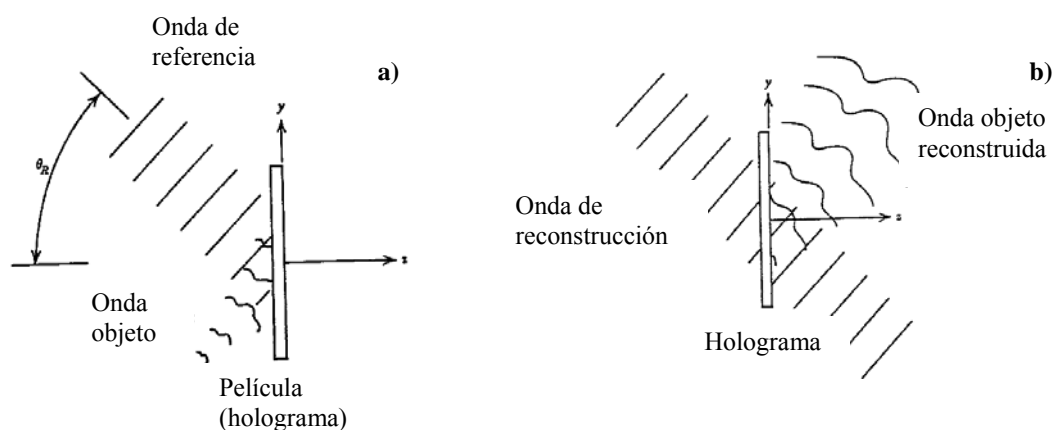


Figura I.6. Representación esquemática de los procesos involucrados en el registro holográfico de información: a) registro, y b) reconstrucción.

I.1.2. Holografía: conceptos generales.

La holografía es un método interferométrico que permite grabar las ondas luminosas dispersadas por un objeto. La técnica requiere que a las ondas dispersadas se les haga interferir con una onda de referencia que guarde con ellas una cierta relación de fase, de manera que si las ondas (las dispersadas y la de referencia) tienen un elevado grado de coherencia, la relación de fase entre ellas será constante con el tiempo, produciendo un efecto observable en la distribución de intensidad del patrón de interferencia resultante. El registro holográfico de este patrón contiene toda

la información sobre la fase y la amplitud de las ondas dispersadas. En el caso de la fotografía, sólo se preserva la distribución espacial de la intensidad luminosa en la escena sujeto. Al ser la intensidad una cantidad promediada entre todas las fases de la onda luminosa, no contiene información sobre su fase original. Sin embargo, la holografía, por medio de la onda de referencia, codifica la intensidad luminosa objeto desfocalizada tanto con la información relativa a la fase como a la amplitud antes de grabarla.[I.2] Dicha información puede ser recuperada en su totalidad durante el proceso de reconstrucción a través de la difracción que se produce al iluminar el holograma con el haz de referencia adecuado (**Figura I.6**).[I.2]

A diferencia de los negativos fotográficos, el aspecto de la superficie de las placas holográficas no sugiere la capacidad de imagen que realmente tienen. La técnica fotográfica ofrece una evidencia visible del proceso de registro en la placa o la película en forma de una imagen bidimensional. En el caso de la holografía, la luz desfocalizada dispersada por el objeto iluminado, es una superposición de ondas luminosas que provienen de muchos puntos, un patrón que suele resultar microscópicamente uniforme en intensidad al grabarse. Cuando el holograma, que previamente fue grabado y revelado (en caso de ser necesario), se ilumina con la onda de referencia adecuada, se puede obtener la imagen de un objeto tridimensional en un cierto volumen espacial. La imagen tendrá las propiedades de luminosidad y profundidad (toda la información que se almacena en la amplitud y la fase de la onda dispersada por cualquier objeto) asociadas al objeto real.[I.2]

Por su parte, al contrario que en el grabado magnético o en el grabado óptico convencional, en los que un bit individual de información se representa mediante un cambio fuertemente local en alguna de las propiedades físicas del medio de almacenamiento (ejemplo: la ablación de una pequeña porción de un cierto dominio magnético), el registro holográfico de un único bit de información se distribuye por todo el volumen del medio de registro. No existe una correspondencia biunívoca entre un bit de información y un elemento microscópico en el medio de registro. El material de registro almacena el patrón tridimensional que se genera al interferir la luz proveniente de un objeto con la luz del haz de referencia, mediante una variación similar a la de la iluminación en alguna de sus propiedades ópticas (la absorción, en el caso de la holografía de absorción, o el índice de refracción, holografía de fase). Debido a que el patrón interferencial es tridimensional, se reduce la sensibilidad a los defectos del material que, en el caso de los métodos convencionales, pueden ser los causantes del borrado de uno o varios bits localizados. En el caso de la holografía de volumen, el efecto de un defecto es el de reducir ligeramente el nivel de señal-ruido de todos los bits grabados en ese volumen. Mientras que los requisitos sobre la ausencia de defectos pueden ser, en este sentido, menos exigentes en el caso de la holografía que en el de otros métodos de almacenamiento de información, la dispersión de luz causada por esas imperfecciones debe ser aún

controlada pues, al final, contribuye a obtener lecturas ruidosas de las señales almacenadas (puede producir redes de ruido).[I.4,I.7,I.36,I.37]

Por último, la densidad superficial efectiva de almacenamiento (bits/unidad de área) puede incrementarse significativamente empleando un medio de registro grueso en el que almacenar múltiples e independientes objetos, por ejemplo, a diferentes ángulos o con distintas longitudes de onda. No se trata de que cada objeto esté ocupando una profundidad diferente en el medio volumétrico de registro, sino que la estructura holográfica de un objeto se encuentra entremezclada con las estructuras holográficas de cada uno del resto de los objetos. A este proceso se le denomina multiplexado.[I.7]

I.1.3. Tipos de hologramas: holografía de fase y de absorción, y holografía de superficie y de volumen.

Existen multitud de posibilidades de almacenar información en un material mediante técnicas holográficas.[I.2-I.6] Atendiendo a la propiedad óptica que la luz hace variar en dicho medio, las posibilidades son dos:

- a) almacenarla en forma de variaciones en la conductividad del material (σ) y, por tanto, en su absorción [$\sigma = \sigma(\gamma) \Rightarrow \kappa = \kappa(\gamma)$ o $\alpha = \alpha(\gamma)$, donde κ es el coeficiente de extinción y α es el coeficiente de absorción], lo que se conoce como holografía de absorción o de amplitud;
- b) almacenar la información en forma de variación en la permitividad (ϵ) y, en consecuencia, del índice de refracción del material [$\epsilon = \epsilon(\gamma) \Rightarrow n = n(\gamma)$], que es la que se conoce como holografía de fase.

Otra manera de diferenciar los hologramas, se refiere a si estos son de superficie o de volumen. A pesar de existir varias maneras de establecer esta diferencia, si se atiende a la teoría de ondas acopladas de Kogelnik,[I.2] se puede emplear un parámetro para hacerlo de manera sencilla. El parámetro de Klein-Cook, Q , que en caso del registro de una red de difracción tiene la forma $Q = 2\pi\lambda_a T / nd^2$ (donde T es el espesor de la muestra que está actuando de forma efectiva como red de difracción, n es el índice de refracción del medio de almacenamiento y d es el espaciado de la red), relaciona el espesor efectivo del holograma y el espaciado de la red grabada. En principio, como criterio general, siempre que $Q \geq 10$ (caso en el que el holograma tiene un espesor considerablemente mayor que el espaciado de la red) se tiene un holograma de volumen. En caso contrario, se considera que el holograma almacenado es de superficie.

Teóricamente, la cantidad de información que se puede grabar es siempre mayor en el caso de grabar hologramas de volumen que de superficie. En el caso de grabar redes de difracción, la

eficiencia máxima que se puede alcanzar es siempre mayor en el caso de las redes de fase que de amplitud (ver la tabla de p.261 de la referencia [I.2]).

I.1.4. Mecanismos y medios de almacenamiento.

Los materiales empleados en las diferentes aplicaciones relacionadas con la holografía en las que está involucrado un medio de registro siguen, en general, diferentes mecanismos para almacenar la información que viene inscrita en la iluminación que reciben. De entre esos materiales, pueden destacarse los fotopolímeros, los materiales fotorrefractivos inorgánicos y orgánicos, las gelatinas dicromatadas,[I.38] los haluros de plata,[I.38-I.42] las fotorresinas,[I.43] los materiales fototermoplásticos, los fotocrómicos[I.44] y muchos otros. Pocos de ellos reúnen todas las características requeridas en las aplicaciones de almacenamiento de datos. Dentro de estos requisitos, caben destacar: espesor suficientemente elevado, alta capacidad de modulación del índice de refracción, alta sensibilidad, excelente calidad óptica con bajos niveles de dispersión de luz (*scattering*) y pérdidas por absorción, estabilidad dimensional durante la grabación del holograma y su funcionamiento en la memoria, buena estabilidad térmica y química, etc., y todo ello a un precio moderado.[I.10] A continuación, se van a tratar brevemente los mecanismos de almacenamiento asociados a los materiales de los que se va a hablar durante este trabajo, que son los medios fotopolimerizables, los fotorrefractivos y los fototermoplásticos, y se mencionarán algunas de sus propiedades.

I.1.4.1. Almacenamiento de información mediante fotopolimerización.

Los materiales fotopolimerizables cuentan con la propiedad de almacenar la información que pretende grabarse holográficamente mediante cambios en el índice de refracción. Su composición típica consiste en una matriz que actúa como soporte (*binder*), un monómero polimerizable (o una mezcla de varios), usualmente acrílico, y un sensibilizante que se emplea para iniciar la polimerización, típicamente por la acción de la luz y gracias a la participación de un generador de radicales. El mecanismo que suele proponerse para explicar los cambios que se producen en el índice de refracción, se denomina mecanismo de W. S. Colburn y K. A. Haines[I.45] y se representa esquemáticamente en la **Figura I.7**. Al iluminar un material fotopolimerizable con, por ejemplo, el patrón de franjas producido por la interferencia de dos haces de luz coherentes, la luz absorbida por el sensibilizante induce el inicio de la polimerización en las zonas iluminadas. Esto viene acompañado por la aparición de un gradiente de concentración de monómero entre las zonas oscuras y las iluminadas y, dada la tendencia a mantenerse el equilibrio en la concentración del monómero a lo largo de la matriz, se produce la difusión de dicho monómero en ese sentido

(desde las zonas oscuras a las brillantes) a través de la matriz que actúa como soporte. A medida que el monómero se acerca a las zonas iluminadas, se continúa la polimerización. El cambio de densidad resultante de la existencia de zonas con polímero en los poros de la matriz y de zonas con monómero o, simplemente, con aire en dichos poros, se traduce en la modulación del índice de refracción que representa la red de difracción de fase que ha sido grabada.[I.45]

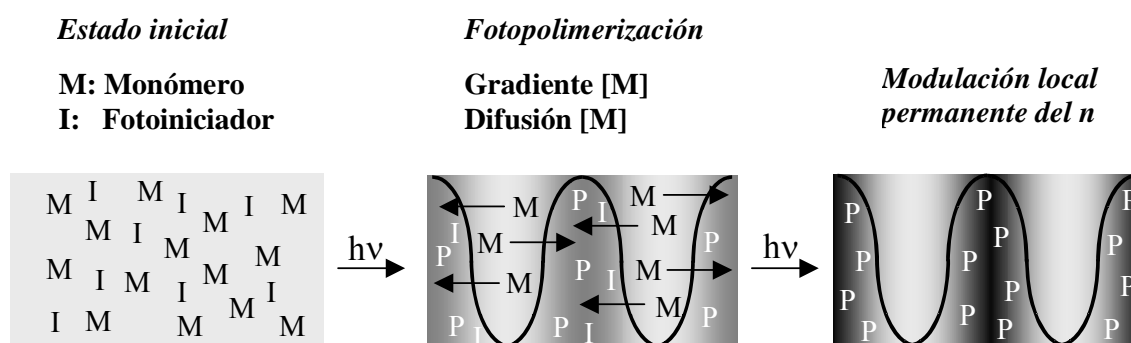


Figura I.7. Representación esquemática del mecanismo de almacenamiento de información mediante fotopolimerización propuesto por W. S. Colburn y K. A. Haines.[I.45] M, I y P representan al monómero, al iniciador de la polimerización y al polímero, respectivamente. El cambio del color del fondo pretende reflejar el cambio en la densidad del medio y, por tanto, de su índice de refracción. La figura sinusoidal representa la iluminación correspondiente al registro de una red de difracción.

Las formulaciones y características de los materiales fotopolimerizables son muy variadas. En el caso de los medios fotopolimerizables puramente orgánicos, es posible encontrar desde un medio compuesto por un soporte polimérico no-fotoactivo, una mezcla de monómeros acrílicos, un plastificante, un agente de transferencia de cadena y un iniciador, para trabajar en el rango UV-nIR, capaz de alcanzar una modulación de índice (Δn) del orden de 0.07 para exposiciones ente 10 y 100 mJ/cm² y con una densidad de almacenamiento de 40 bits/μm² (HRF de Dupont,[I.7,I.46]), hasta uno en que se emplea una matriz oligomérica como soporte, también una mezcla de monómeros acrílicos y un fotoiniciador para trabajar en el verde, capaz de alcanzar Δn del orden de 0.003 y con una densidad de almacenamiento de 45 bits/μm² (de los laboratorios Bell[I.7,I.47]) Pueden encontrarse otros ejemplos de relevancia en [I.34, I.35, I.48- I.52].

Sin embargo, pese a contar con características que les hacen muy atractivos como medios de registro holográfico, este tipo de medios puramente orgánicos presentan dos grades inconvenientes. Estos son: el encogimiento (*shrinkage*) producido durante el proceso de registro y el limitado espesor de las muestras de fotopolímero que se consiguen. Una de las alternativas para resolver estos problemas, consiste en el uso de una matriz de vidrio poroso comercial (VYCOR) como soporte e impregnarla con materiales fotosensibles (fotopolímeros, haluros de plata, gelatinas dicromatadas, etc.). Los vidrios porosos ofrecen como ventajas: una alta estabilidad térmica y

química, un bajo coeficiente de expansión térmica, excelentes propiedades mecánicas y la posibilidad de pulido óptico de alta calidad. Los vidrios porosos tipo VYCOR, originalmente desarrollados por *Corning Glass*, consisten en un esqueleto de sílice con una red de nano-porosidad interconectada. Las grandes superficies internas obtenidas ($20\text{-}1000\text{ m}^2/\text{g}$) permiten la absorción de grandes cantidades de moléculas dopantes. El volumen libre disponible es típicamente entre el 30% y el 40%. El tamaño medio de los poros debe ser lo bastante pequeño como para minimizar la dispersión de luz durante el proceso de registro, y lo bastante grande como para permitir la difusión de las moléculas dopantes durante la impregnación del material y también durante el proceso de registro. Típicamente, se han utilizado matrices cuyos poros tienen un diámetro medio del orden de varios nanómetros (1-5 nm).

El primer material holográfico basado en una matriz porosa de esta naturaleza fue desarrollado por los laboratorios *Bell* a finales de los años 70.[I.53] El material consistía en una matriz de VYCOR 7930 (diámetro de poro $\approx 4\text{ nm}$ y 28% de volumen libre) impregnada con benzoina como iniciador de la polimerización. La exposición holográfica con una longitud de onda de 364 nm, causaba la destrucción del iniciador sólo en las zonas de máxima iluminación. La destrucción selectiva del iniciador producía una modulación espacial de concentración de fotoiniciador, formando una imagen latente. En el siguiente paso, la matriz se impregnaba con una mezcla de monómeros y se iluminaba homogéneamente. La iluminación activaba el fotoiniciador que permanecía intacto y causaba la polimerización del monómero. Ya que la concentración de fotoiniciador había sido modulada durante el registro holográfico, la tasa de iniciación de la polimerización estaba modulada análogamente, lo que producía una modulación similar del índice de refracción. Aunque el rango dinámico de este material fue modesto ($\Delta n \approx 3 \times 10^{-4}$), experimentos posteriores han mostrado modulaciones del índice de refracción similares a las que se obtienen con los fotopolímeros. En Rusia, Sukhanov *et al.*[I.54] demostraron las excelentes propiedades holográficas de vidrios porosos impregnados con diferentes compuestos, tales como emulsiones de haluros de plata, fotopolímeros o gelatinas dicromatadas. Se consiguieron eficiencias de difracción próximas al 100% para exposiciones de tan solo $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ en medios de 1 mm de espesor, un rango dinámico de $\Delta n \approx 0.1$ y una resolución superior a 6000 l/mm. Por su parte, Schones *et al.*[I.55] multiplexaron recientemente 25 hologramas con eficiencias de difracción del orden del 2% en un vidrio VYCOR de 1.5mm de espesor impregnado con un fotopolímero de *Lucent*.

I.1.4.2. Almacenamiento de información mediante el efecto fotorrefractivo.

Los medios PR cuentan con la gran ventaja de poder grabar información y borrarla mediante la aplicación de campo eléctrico. El efecto fotorrefractivo comienza con la generación y migración de las cargas inducidas por la luz en un cierto material. En los cristales inorgánicos, las

impurezas, vacantes o defectos actúan como donadores y aceptores de estas cargas. Las cargas se excitan, por efecto de la iluminación, a la banda energética más cercana, donde son arrastradas (y/o difunden) y, eventualmente, atrapadas en el cristal. La distribución espacial de carga resultante da lugar a un campo interno. Este campo eléctrico produce un cambio en el índice de refracción a través del efecto electro-óptico, cambio que, por tanto, guardará cierta relación con la iluminación recibida por el material. En general, si se consideran haces de luz que estén polarizados en la dirección \mathbf{i} , el cambio en el índice de refracción (Δn_i) es proporcional a la amplitud del campo eléctrico (E) y podría expresarse de la siguiente forma:

$$\Delta n_i = -\frac{1}{2} n_i^3 \sum_{j=1}^{\infty} r_{ij} E_j \quad (\text{Ec. I.1})$$

donde n_i es el índice de refracción asociado al estado de polarización, E_j es la componente del campo eléctrico total correspondiente (suma de las componentes adecuadas del campo interno y del campo aplicado) y r_{ij} es la componente que efectivamente participa del tensor electro-óptico de rango tres, \mathbf{r} , en notación contraída.[I.56-I.58] En la **Figura I.8** se muestra una representación esquemática clásica del mecanismo de almacenamiento de información mediante el efecto fotorrefractivo.

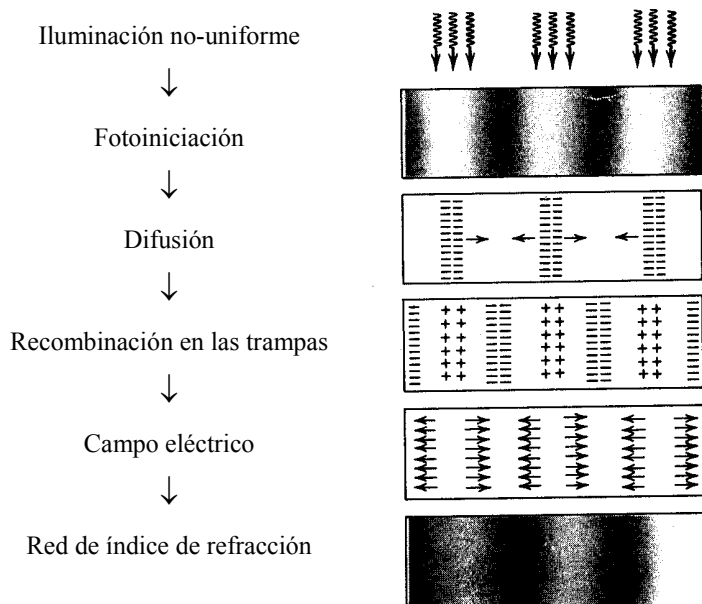


Figura I.8. Esquema del proceso de almacenamiento de información mediante el efecto fotorrefractivo.

Para poder observar un comportamiento fotorrefractivo (PR), un material debe ser fotoconductor y presentar efecto electro-óptico. Otro de los requisitos para ser PR es que el cristal no debe ser centrosimétrico, a fin de conseguir que haya componentes no nulas en el tensor electro-óptico. Este es de rango tres, impar y, por tanto, si resulta que hay un centro de simetría, la única

opción posible para ese tensor es que sea idénticamente nulo.[I.58] Una de las figuras de mérito que se emplea usualmente para comparar la capacidad de cambio o modulación en el índice de refracción en diferentes materiales PR, es la que se define como $Q = n^3 r_e / \epsilon_r$, donde n es el índice de refracción, r_e es el coeficiente electro-óptico efectivo y ϵ_r es la constante dieléctrica relativa. Por tanto, Q relaciona la no-linealidad óptica y el apantallamiento de la distribución espacial de carga interna producida en el medio. En el caso de los medios inorgánicos, es bien conocido que Q no varía demasiado de unos materiales a otros, lo que es resultado del hecho de que la no-linealidad óptica viene siempre acompañada de una gran polarizabilidad iónica (elevada constante dieléctrica). En el caso de los materiales orgánicos e híbridos no-lineales, la no-linealidad es una propiedad que proviene de la asimetría de la distribución de carga electrónica en los estados fundamental y excitado. Por esta razón, los elevados coeficientes electro-ópticos no tienen por qué venir acompañados de una elevada constante dieléctrica, lo que permite un considerable aumento en su figura de mérito.[I.58]

Desde que hace casi 30 años se descubriera que un haz láser, al transmitirse a través de ciertos materiales, causaba un cambio en el índice de refracción del material en la zona de focalización y se denominara a este cambio en el índice de refracción efecto fotorrefractivo,[I.58] el efecto fotorrefractivo (que es uno de los efectos ópticos no-lineales de mayor relevancia) ha sido estudiado en multitud de materiales: cristales electro-ópticos inorgánicos como el LiNbO_3 y el BaTiO_3 , cerámicas como $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ y semiconductores como el GaAs y InP , entre otros. En el caso de los materiales PR orgánicos, el esfuerzo en su desarrollo ha venido motivado por el hecho de que estos materiales cuentan con grandes ventajas frente a los cristales PR inorgánicos, entre las que se incluyen, además de la posibilidad de tener a la vez importantes no-linealidades ópticas y una baja constante dieléctrica, el bajo coste y la sencillez de su fabricación. Aunque existen multitud de posibilidades de diseñar materiales de esta naturaleza que presenten los requisitos generales para contar con el efecto PR, la mayoría de los materiales PR poliméricos sobre los que se ha escrito puede enmarcarse en alguna de las siguientes categorías:[I.58]

- a) polímeros con propiedades ópticas no-lineales a segundo orden dopados con agentes de transporte de carga;
- b) polímeros fotoconductores dopados con cromóforos con propiedades ópticas no-lineales a segundo orden;
- c) polímeros multifuncionales en los que los grupos funcionales se encuentran covalentemente ligados al eje del polímero y se encargan de dotar al material tanto de capacidad fotoconductora como de propiedades ópticas no-lineales.

Como en el caso de los fotopolímeros, las formulaciones que responden a estas aproximaciones y las características de los productos finales son muy variadas y van desde un

medio inorgánico basado en niobato de litio, sensible a la λ del verde, y que presenta un $Q \approx 10.3$, con tiempos de respuesta cercanos al segundo, hasta un compuesto orgánico formado por PVK:ECZ:TNF:DMNPAA (Poli(N-Vinilcarbazol):Etilcarbazol:2,4,7-Trinitrofluorenona: 2,5-dimetil-4-(4'-nitrofenilazo)anisol), también sensible a la λ del verde, y que presenta un $Q \approx 34.1$, con tiempos de respuesta cercanos a 0.1 segundos.[I.58] Pueden encontrarse otros ejemplos de relevancia en [I.58-I.60].

I.1.4.3. Almacenamiento de información mediante la deformación superficial de un termoplástico.

Si bien existen varias configuraciones posibles para desarrollar un medio de registro basado en la deformación de un material termoplástico, la configuración típica consiste en la estructura multicapa que se conoce como fototermoplástico (PT). En ella, sobre un sustrato con un recubrimiento conductor, se deposita una capa de material fotoconductor y, sobre esta, una lámina transparente de termoplástico deformable. El mecanismo de registro se resume a continuación (**Figura I.9**): en un primer paso, la aplicación de una descarga corona deposita sobre la superficie del termoplástico una determinada cantidad de carga “libre”, dejando dicha superficie a un cierto potencial electrostático uniforme. En el segundo paso, el de la exposición, se ilumina el sistema con, por ejemplo, un patrón de interferencia, causando que el fotoconductor se descargue según el patrón espacial de la exposición. En las zonas descargadas, los portadores de carga (huecos en el caso del PVK) atraviesan el fotoconductor, dejando un defecto de carga o, lo que es lo mismo, una cierta carga de signo contrario en la cara inferior del termoplástico. En las zonas en las que ocurre esto, el potencial medido en la superficie superior del termoplástico se ha reducido. Sin embargo, puesto que la densidad de carga superficial no ha cambiado, el campo eléctrico en el termoplástico, que es proporcional a la carga, tampoco lo ha hecho. En el tercer paso, el del segundo proceso de carga, se recarga el potencial en toda la superficie del termoplástico al valor de potencial al que inicialmente se había cargado. Allí donde la exposición había causado la descarga del fotoconductor, el campo eléctrico aumenta, produciendo una variación espacial en el patrón de campo eléctrico, a pesar de que de nuevo en la superficie el potencial es uniforme. La consecuencia de la reducción efectiva de la densidad de carga superficial, inducida por la exposición, es que se produce una mayor variación en la presión electrostática en las regiones iluminadas que en las regiones con baja exposición. Es decir, una variación de la presión electrostática que sigue el patrón de la exposición (una imagen latente revelable). En el cuarto paso, el revelado, se suele aplicar calor de forma momentánea al termoplástico, llevando su temperatura cerca pero un poco por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g), típicamente entre 60 y 100°C. A esta temperatura, la película de termoplástico se deforma según la fuerza producida por la presión electrostática local y

se hace más delgada en las zonas de mayor campo, en las iluminadas. Si se enfría rápido hasta temperatura ambiente, la deformación queda fijada y se graba el holograma en forma de variación en el espesor de la capa de termoplástico. Por último, si se deseara borrar la información (paso quinto) para volver a emplear la misma porción de material durante, por ejemplo, un análisis *in-situ* llevado a cabo mediante interferometría holográfica, habría que calentar de nuevo el termoplástico a la misma temperatura o a una algo superior a la empleada en el revelado.[I.2,I.6,I.61-I.63]

Urbach y Meier fueron los primeros que grabaron un holograma en un dispositivo fototermoplástico (termoplástico-fotoconductor, TP-PC).[I.64] Posteriormente, Lin *et al.* propusieron su empleo en el campo de las memorias holográficas haciendo uso de la reversibilidad del termoplástico.[I.65] Por su parte, Bellamy *et al.* aprovecharon la capacidad de los sistemas TP-PC de formar hologramas *in situ* para aplicar estos dispositivos a la interferometría en tiempo real.[I.66] Últimamente, si bien no muchos, aún existen grupos que trabajan activamente con los fototermoplásticos como medios de registro de información por técnicas holográficas.[I.63,I.67-I.69]

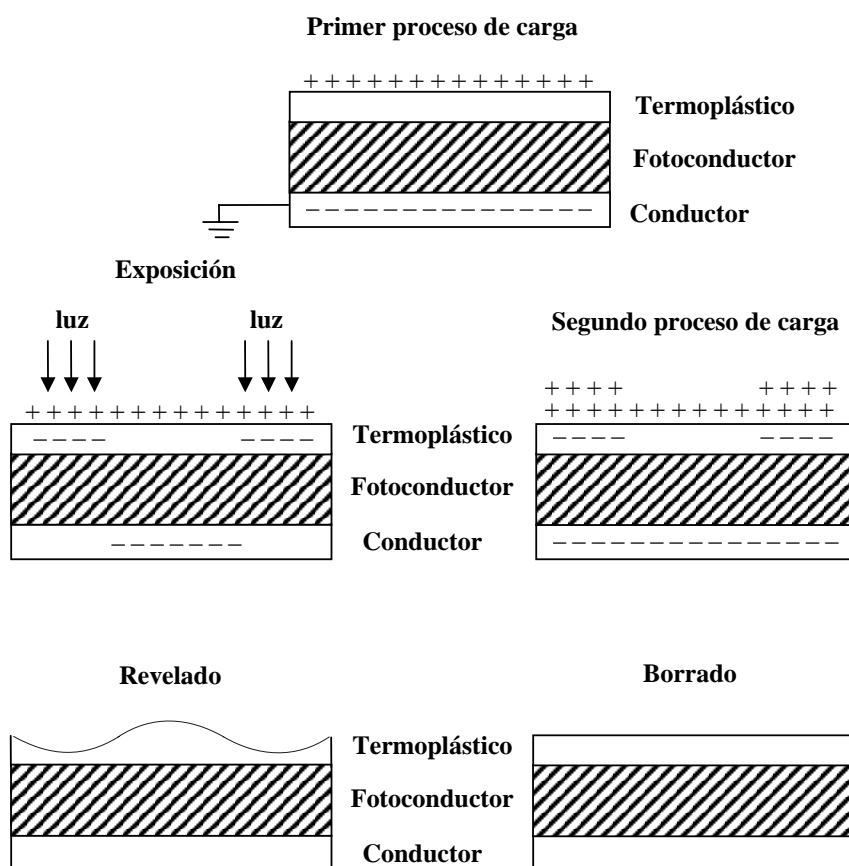


Figura I.9. Representación esquemática del mecanismo de almacenamiento de información basado en la deformación superficial de un material fototermoplástico.

Dentro de los distintos medios fototermoplásticos empleados para realizar el registro de información mediante la deformación inducida por la luz en dicho material viscoelástico,[I.61] los basados en la combinación del PVK y el TNF como la componente fotoconductora del dispositivo de almacenamiento han sido de los más explorados. Esto se debe a las propiedades fotoconductoras que tiene el PVK, al adecuado rango espectral de sensibilidad que el TNF proporciona y a la posibilidad que estos componentes exhiben para, posteriormente, poder ser procesado en combinación con un soporte polimérico y un componente termoplástico.[I.2,I.61] Existen varios materiales óptimos para este tipo de aplicaciones comercializados: uno de ellos podría ser un medio desarrollado por *Tavex America*, Pan TCC-2, con un rango espectral 400-800 nm, con una sensibilidad del orden de $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, y con una resolución del orden de 1500 l/mm.[I.70] En el **capítulo IV** aparece una tabla “del estado del arte” de materiales de esta naturaleza, en la que se muestran algunas de sus características para una adecuada discusión.

I.2. El Proceso Sol-Gel.

El proceso sol-gel es un método químico que permite preparar diferentes tipos de materiales basados en óxidos metálicos.[I.71,I.72] El proceso comprende la hidrólisis inicial del alcóxido metálico precursor y las subsiguientes condensación y eliminación de los disolventes (**Esquema I.1**). Este método permite controlar la microestructura del material a través de las condiciones involucradas en las distintas reacciones químicas (tipo de catálisis, estequiometría, tipo de disolventes, temperatura de reacción, etc.), además de ofrecer un amplio abanico de procesados: piezas monolíticas con gran variedad de formas y tamaños (**Figura I.10**), láminas delgadas de diferentes espesores (desde decenas de nm hasta cientos de μm), partículas dispersas y fibras.[I.73]



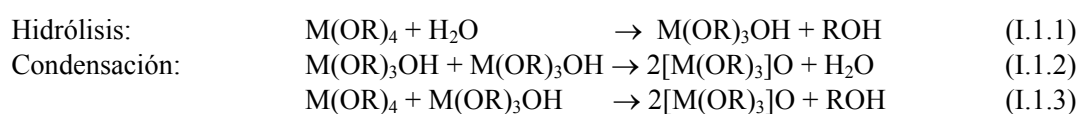
Figura I.10. Ejemplos de piezas monolíticas de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos preparadas mediante el proceso sol-gel.[I.74]

I.2.1. El Proceso Sol-Gel: Principios básicos.

El proceso sol-gel consiste en la formación de una red sólida tridimensional, generalmente de óxidos metálicos, partiendo de una disolución alcohólica en la que se mezclan los reactivos (alcóxidos metálicos y H_2O) necesarios para que la reacción tenga lugar a temperatura ambiente.[I.71,I.72,I.75,I.76] La denominación sol-gel se debe a los estados inicial y final del proceso (**Esquema I.1**).[I.71] Se conoce como estado *sol* a la suspensión coloidal de partículas sólidas discretas (1-100 nm) que se forma al inicio de la reacción cuando los grupos alcóxidos hidrolizan en presencia de agua y condensan formando enlaces $\equiv\text{M}-\text{O}-\text{M}\equiv$, donde M representa el catión metálico. En una etapa posterior del proceso, una vez que el sol continúa condensando e incrementando su viscosidad, se obtiene un *gel* (también denominado *xerogel*), formado por una red rígida de cadenas poliméricas de una longitud media mayor que un micrómetro y que están interconectadas a través de poros de dimensiones submicrométricas, siendo esta una de las

principales características de los xerogeles. Los alcóxidos metálicos más utilizados pertenecen a la familia de los compuestos metalo-orgánicos, $[M-(OR)_n]$, destacando aquellos en los que el metal es silicio, aluminio, titanio o zirconio.[I.71,I.73,I.74] Los grupos alcóxidos ligados al metal (-OR) pueden ser metoxilos, etoxilos, n-propoxilos, etc.[I.71] Generalmente, los grupos alcóxidos que están ligados al metal son cuatro $[M-(OR)_4]$, aunque también es frecuente el uso de monómeros de silicio en los que son tres los alcóxidos ligados $[R'-M-(OR)_3]$, mientras que el cuarto ligando (-R') es un grupo no hidrolizable que, una vez terminada la reacción, permanece enlazado al silicio.

ESQUEMA I.1



Esquema I.1. Esquema simplificado de las reacciones involucradas en el proceso sol-gel (caso con cuatro grupos alcóxido).

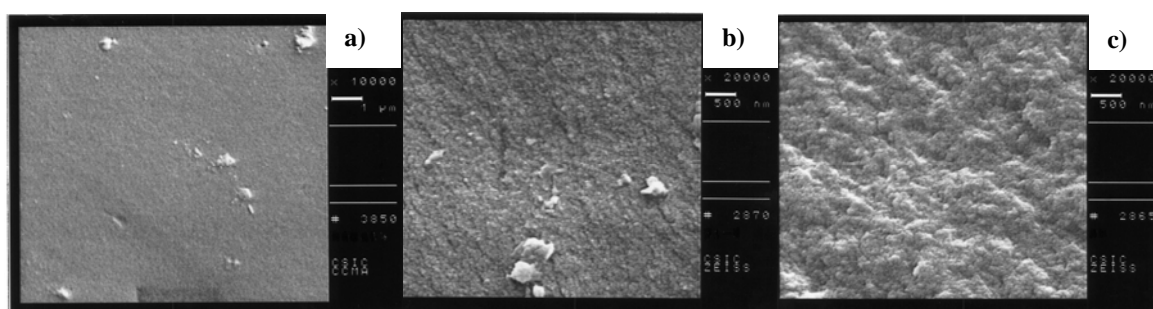


Figura I.11. Imágenes de SEM de geles de sílice preparados con distinto r_w/m .

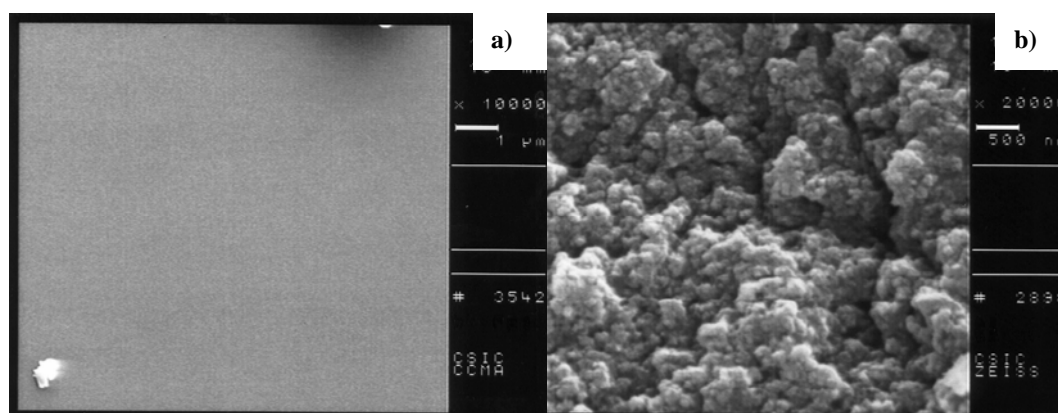


Figura I.12. Imágenes de SEM de geles de sílice preparados con distinta catálisis: a) catálisis ácida; b) catálisis básica.

I.2.1.1. Parámetros que afectan a las reacciones.

Los parámetros cuyo efecto puede resultar de mayor importancia para el desarrollo de las reacciones de hidrólisis y policondensación son:

a) *El tipo de alcóxido utilizado como precursor:* cuanto más largas y ramificadas son las cadenas R, más lentas serán las velocidades de las reacciones (**Esquema I.1**).[I.77]

b) *Las relaciones molares entre los reactivos:* el aumento de la cantidad de agua en la reacción favorece la etapa de hidrólisis [en condiciones sobreestequiométricas de agua se favorece la que produce agua (esquema I.1.2) y en condiciones subestequiométricas ($r_{w/m} < 2$), la que es favorecida es aquella que produce alcohol (esquema I.1.3)]. Sin embargo, grandes excesos de agua pueden llegar a perjudicar la polimerización (**Figura I.11**).

c) *La catálisis de la reacción:* permite controlar la velocidad de la hidrólisis.[I.78] Los ácidos minerales y el amoníaco son los catalizadores más utilizados.[I.79] En disoluciones ácidas, el crecimiento se produce siguiendo una estructura lineal muy poco ramificada. El entrecruzamiento posterior de estas cadenas conduce a la formación de estructuras bidimensionales que, al unirse entre sí, forman un gel tridimensional con baja porosidad (estructura con alto grado de entrecruzamiento). Por su parte, en disoluciones alcalinas se desarrollan estructuras muy ramificadas que tienen un grado de entrecruzamiento bajo y la porosidad elevada (**Figura I.12**).

d) *El tipo de disolvente:* en general, el tipo de disolvente utilizado para miscibilizar los reactivos es un alcohol, normalmente del mismo tipo que el desprendido en la reacción de hidrólisis. El exceso de disolvente siempre conduce a una disminución de las velocidades de hidrólisis y condensación debido a la dilución (**Esquema I.1**).[I.71]

I.2.1.2. Procesados.

Por último, cabría mencionar las diferentes posibilidades de procesado que el proceso sol-gel permite en función de la composición y el posterior tratamiento de la disolución inicial.[I.71,I.73]

a) *Preparación de partículas y de fibras.*

Normalmente, los métodos empleados para la preparación de partículas son el de las microemulsiones (**Figura I.13**) o el método de Stöber.[I.80] Este último es anterior a la denominación de este tipo de reacciones como proceso sol-gel; sin embargo, y dado que tanto el medio de reacción como los reactivos utilizados son los mismos que en el proceso sol-gel, se incluye en esta sección como otra de sus posibilidades. En general, suele utilizarse gran cantidad de disolvente, etanol usualmente, para mezclar el alcóxido de silicio y el NH_4OH (disolución acuosa de NH_3). En función de las proporciones relativas de los reactivos utilizados en la disolución inicial, el

tamaño de las partículas puede ser controlado dentro de unos determinados valores, $\approx 10\text{-}500\text{ nm}$ (**Figura I.13**).[I.81]

Por su parte, las fibras se obtienen a temperaturas bajas con disoluciones ricas en H_2O , en ocasiones haciendo uso de catálisis básica.[I.82,I.83]

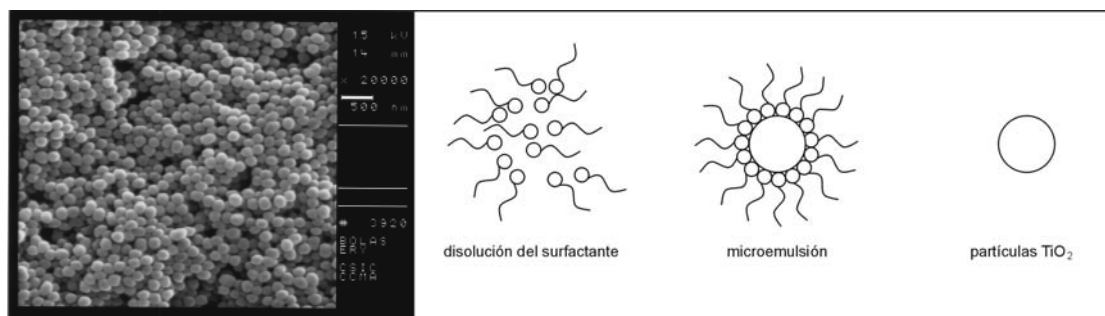


Figura I.13. Fotografía de SEM de partículas de SiO_2 (método de Stöber) y esquema del mecanismo de formación de partículas mediante la técnica de las microemulsiones.

b) Preparación de piezas monolíticas.

El obstáculo principal para la preparación de piezas monolíticas es la aparición de fracturas en el gel durante la etapa de secado. Las maneras en las que pueden disminuirse la formación de estas fracturas para poder obtener piezas con tamaños y formas diversas (**Figura I.10**) son las siguientes:[I.84]

1. Añadiendo una cantidad de agua mayor que la razón estequiométrica o utilizar catálisis ácida en la disolución inicial para obtener geles con una distribución de poros uniforme. Esto también se consigue utilizando DCCAs y sonocatálisis;
2. Realizando la preparación de los geles en recipientes “inertes” (no hidrófilos) para evitar la adhesión y la fricción del recipiente con el gel durante la reducción de volumen que ocurre durante el secado;
3. Y evitando los cambios bruscos de las condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa).

c) Preparación de láminas delgadas.

En general, la preparación de películas delgadas se lleva a cabo por inmersión del sustrato en la disolución inicial (*dip coating*), técnica que suele emplearse para recubrir grandes superficies, o colocando el soporte en un rotor (*spinner*) sobre el que se vierte la mezcla de reacción mientras este gira a altas revoluciones.[I.73] La viscosidad, junto con la velocidad a la que se sumerge el soporte, o a la que gira el rotor, son los parámetros que determinan el espesor de la lámina resultante (**Figura I.14**).[I.85] Las disoluciones que se emplean para producir láminas deben estar

muy diluidas y poseer una viscosidad baja (1-6 centipoises). De este modo, los espesores que se alcanzan son más homogéneos y las propiedades adhesivas son mejores.

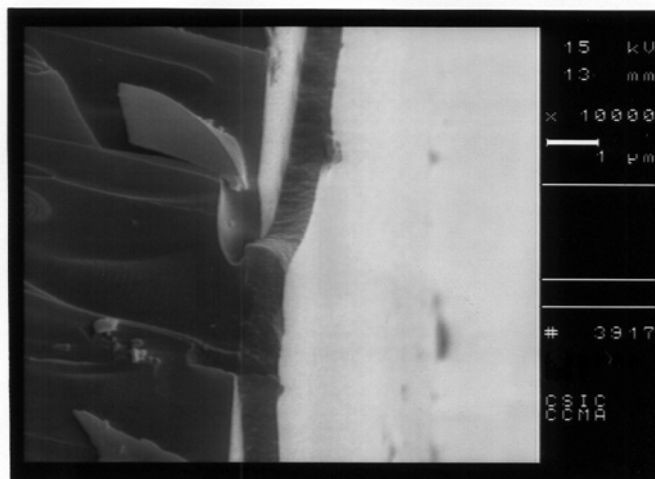


Figura I.14. Imagen de SEM en la que se observa una lámina de TiO_2 depositada por inmersión sobre un soporte de vidrio.

Uno de los principales usos de las láminas delgadas preparadas mediante el proceso sol-gel es el de recubrir sustratos de vidrio, plástico o metal con el objeto de modificar sus propiedades originales (propiedades físicas, como las ópticas, las mecánicas, etc., y químicas, como el pH de la superficie, la afinidad al agua, etc.),[I.86] pudiendo ser empleados, posteriormente, en multitud de aplicaciones.[I.71,I.73,I.74,I.87,I.88] En general, el proceso sol-gel puede ser utilizado como ruta de preparación de materiales inorgánicos cuya calidad, en términos de rugosidad superficial, homogeneidad, planitud, etc., permita su uso en aplicaciones ópticas.[I.89,I.90-I.92]

I.2.2. Incorporación de materia orgánica.

En los albores de la historia moderna existían multitud de métodos de preparación de materiales vítreos. Desde hace aproximadamente cuatro mil años, las técnicas de fabricación de los vidrios se han basado en el calentamiento de los compuestos requeridos a altas temperaturas ($> 1500^\circ\text{C}$).[I.73,I.75] Sin embargo, fue el proceso sol-gel, en 1984, el primero que condujo a la obtención de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos partiendo de una disolución mediante la incorporación de materia orgánica.[I.93] Desde entonces, el proceso sol-gel se ha convertido en una de las principales rutas de síntesis para la preparación de este tipo de materiales.[I.73,I.74,I.94,I.95] El hecho de poder embeber moléculas orgánicas en matrices inorgánicas, ha permitido utilizar estos sistemas híbridos en campos de enorme interés, como lo son la óptica[I.96] o la electro-óptica.[I.97] Este proceso resulta tan adecuado para la preparación de materiales híbridos debido a que: (a) comienza en solución, donde los compuestos orgánicos pueden incorporarse de forma homogénea con cierta facilidad, y (b) tiene lugar a temperatura ambiente, con lo que se evita la degradación

térmica de los compuestos orgánicos.[I.71] De esta manera, las propiedades de los compuestos orgánicos se mantienen y/o adaptan después de la encapsulación en la matriz inorgánica (o híbrida, si es que los poros de esta son modificados por grupos orgánicos funcionales). En la **Figura I.15**, se muestran algunos ejemplos en los que ha sido empleado el proceso sol-gel para desarrollar materiales y recubrimientos con aplicaciones específicas.[I.74]

La utilización de estas matrices híbridas ha resultado ser una de las vías más efectiva para disminuir la interacción entre el colorante y la superficie ácida de la sílice, hecho que puede producir la degradación de la molécula orgánica.[I.98] Estas matrices híbridas reciben el nombre de compuestos cerámicos orgánicamente modificados (ORMOCERS, *Organically Modified Ceramics*).[I.99] Recientemente, se ha establecido una clasificación general en la que se diferencian dos tipos de materiales híbridos. El primer grupo corresponde a sistemas híbridos en los que dentro de los poros de la matriz inorgánica se introducen moléculas orgánicas de bajo peso molecular. Algunos ejemplos de moléculas orgánicas que han sido incorporadas de esta manera dentro de matrices inorgánicas son los siguientes: colorantes de UV-VIS,[I.93,I.100] de NIR,[I.101] fotocrómicos,[I.96] cristales líquidos,[I.97] y moléculas con propiedades ópticas no-lineales (NLO).[I.102-I.104] En el segundo grupo de materiales híbridos se pueden incluir aquellos en los que un resto orgánico está enlazado a la superficie inorgánica a través de enlaces covalentes.[I.105]

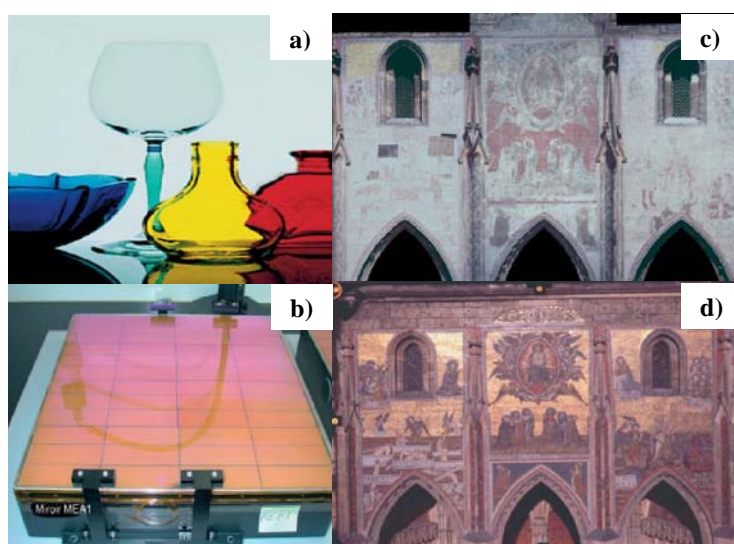


Figura I.15. Ejemplos de distintas posibilidades del proceso sol-gel: a) cristalería coloreada mediante el uso de recubrimientos consistentes en un colorante embebido en una matriz vítrea; b) espejo dieléctrico cubierto con un conjunto de películas antirreflejante; c) mosaico de “El Último Juicio”, en Praga. Los primeros intentos de protegerla de la corrosión, realizados con recubrimientos poliméricos, fueron infructuosos. Sin embargo, el empleo de un recubrimiento híbrido, con mayor durabilidad que los anteriores, proporcionó el siguiente resultado: antes de la capa sol-gel (c) y después de la aplicación de la protección vítrea (d).[I.74]

I.3. El proceso sol-gel para solucionar los problemas que presentan los medios holográficos clásicos.

Entre las posibles alternativas existentes para preparar medios para el almacenamiento de datos mediante técnicas holográficas, el proceso sol-gel se ha convertido en un método muy prometedor. Los ejemplos en los que se utiliza el proceso sol-gel para la preparación de este tipo de medios van desde aquellos en los que la información se almacena mediante deformación, hasta en los que la luz lo que produce es una variación en alguna de las propiedades ópticas del medio.[I.1,I.74,I.106] Normalmente, se aprovechan las ventajas que presenta este método de preparación como vía apropiada para dotar a un material híbrido orgánico-inorgánico de las propiedades ópticas de las moléculas orgánicas que lo forman parcialmente. De esta manera, los materiales resultantes se benefician de las propiedades de la matriz sol-gel (estabilidad fisico-química, bajo coeficiente de expansión térmica, excelentes propiedades mecánicas y posibilidad de pulido óptico de alta calidad, etc.), contando además con las propiedades fisico-químicas de las moléculas orgánicas que se encuentran dispersadas en o enlazadas a los poros de dicha matriz.[I.73,I.74]

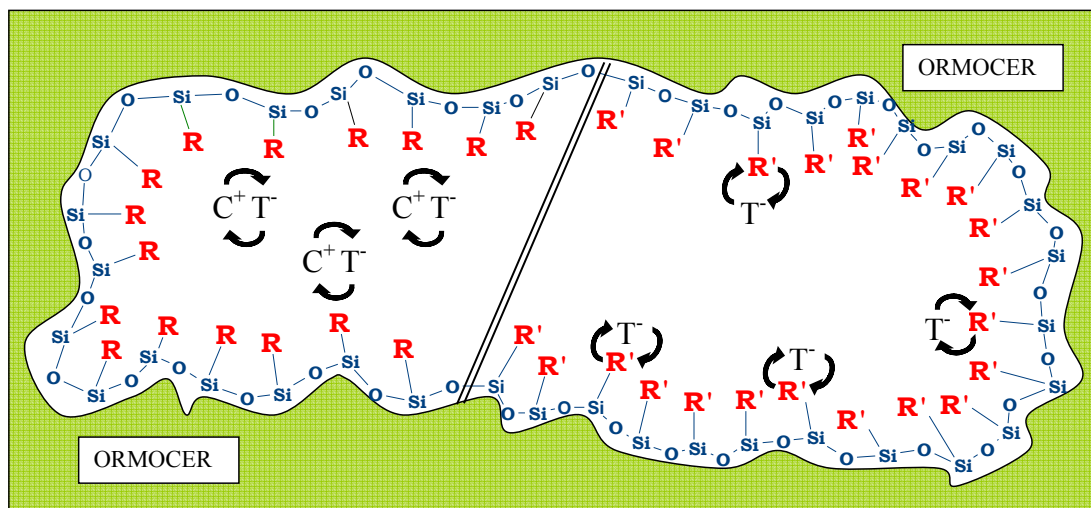


Figura I.16. Ejemplo de los poros de un ORMOCER fotoconductor preparado por el método sol-gel. 1) Moléculas dispersas dentro de los poros de la matriz (poro de la izquierda); R sería el grupo de la matriz que forma el poro (OH, grupos glicidoxipropil, etc.), $C^+ + T^-$ sería el complejo de transferencia de carga (CTC), C^+ sería el donador de electrones (por ejemplo, moléculas de carbazol) y T^- sería el aceptor de electrones. 2) Moléculas de carbazol ancladas a los grupos que forman el propio poro (poro de la derecha); R' sería el grupo de la matriz que forma el poro que, en este caso, será el que actúe como donador de electrones, por ejemplo, conteniendo moléculas de carbazol ($R'=R+C^+$) y T^- sería el aceptor de electrones.

Por ejemplo, además de los medios orgánicos, también pueden encontrarse multitud de compuestos fotoconductores de naturaleza híbrida (orgánica-inorgánica) en la literatura: entre ellos, se encuentran aquellos basados en ORMOCERS, cerámicas modificadas orgánicamente, obtenidas a partir del proceso sol-gel. En la preparación de este tipo de materiales fotoconductores híbridos, la tendencia ha sido la de reproducir las preparaciones de los medios orgánicos empleando una parte inorgánica o bien sólo como soporte o bien con cierta funcionalidad. En el caso particular de los medios cuya fotoconductividad viene dada por la formación de complejos de transferencia de carga basados en moléculas de carbazol, estas suelen dispersarse en una matriz inorgánica o formar parte de la propia matriz, quedando anclada a sus poros cierta cantidad de este tipo de moléculas en forma de modificación orgánica del precursor empleado en el proceso sol-gel correspondiente (**Figura I.16**).

Las grandes ventajas que presenta el proceso sol-gel como ruta de preparación de materiales híbridos provienen de las propiedades intrínsecas de este método; en particular, del hecho de poder obtener moléculas orgánicas dispersas dentro de una matriz vítrea rígida partiendo de una solución y sin necesidad de utilizar altas temperaturas. A continuación, se pretende explicar en qué puede este factor ayudar a la preparación de los materiales empleados para el almacenamiento de información, distinguiendo los tres casos que se tratan en este trabajo de investigación:

1) Fotopolímeros. Los medios fotopolimerizables han sido ampliamente usados como medios de registro holográfico de información de forma permanente. Su composición típica suele ser: una matriz, normalmente orgánica, un monómero, o una mezcla de varios, fotopolimerizable, y un sistema fotoiniciador de la polimerización. Ahora bien, estos materiales presentan dos grandes inconvenientes: suele ser complicado conseguir muestras de gran espesor y suelen padecer un cierto encogimiento (*shrinkage*) durante el proceso de registro o el procesado post-registro.[I.1,I.4,I.7,I.107] Al utilizar el proceso sol-gel para dispersar la mezcla fotopolimerizable en una matriz rígida, habría de ser posible poner solución a estos inconvenientes.[I.23,I.24,I.28,I.36,I.108,I.109] Además, también debería permitir adecuar a unas necesidades concretas la sensibilidad y la resolución (a través de la compatibilidad química entre la mezcla de monómeros y el entorno de los poros en que se encuentra embebida, y a través del tamaño de los propios poros, respectivamente). En cuanto al rango espectral, el proceso sol-gel podría permitir que este se extendiese a cualquiera que contara con el fotoiniciador adecuado.

2) Fototermoplásticos. Habitualmente, los fototermoplásticos empleados para el almacenamiento de información consisten en la configuración multicapa que se ha comentado en la **sección I.1.4.3.[I.61-I.63]** Esta configuración, en el caso de los medios orgánicos, presenta un problema: después de almacenar la información mediante la deformación fotoinducida de la superficie del termoplástico un cierto número de veces, resulta complicado volver a utilizar esa

muestra para un registro posterior. A pesar de que un procesado térmico (calentamiento), permite borrar la deformación producida, esto no puede hacerse más que un número determinado de veces, dado que el fototermoplástico guarda memoria. Esto se debe al hecho de que la configuración multicapa empleada incluya, a la vez, todos los componentes necesarios para el almacenamiento de información: además, la naturaleza orgánica del material hace que sea más sencillo que se deforme la capa de fotoconductor siguiendo al termoplástico y, por esa razón, acabe guardando memoria. Para evitar errores debido a la información de registros anteriores que pueda mezclarse con la información recuperada, suelen emplearse porciones diferentes de este material en cada registro. Lo que se pretende al utilizar el proceso sol-gel es preparar un fotoconductor rígido de alta fotosensibilidad que se pueda emplear de manera ilimitada para el registro, simplemente haciendo variar la cinta de termoplástico que se le haría correr, de manera independiente, por la parte superior. Asimismo, el proceso sol-gel podría permitir escoger, en caso de resultar de interés, la frecuencia espacial en la que centrar la respuesta del medio a través de la elección del tamaño de los poros del producto final.

3) Fotorrefractivos. Ya se ha mencionado lo atractivos que resultan los materiales PR orgánicos al presentar unas propiedades muy prometedoras tanto en lo referente a su sensibilidad (figura de mérito Q) y a que la orientación de los cromóforos durante el proceso de preparación del material hace que desaparezca la necesidad de la continua aplicación de campo eléctrico para mantener almacenada la información grabada. Sin embargo, además de solventar el problema de la estabilidad de las muestras y el de la manipulación de los medios de naturaleza orgánica, resultaba necesario mejorar la fotosensibilidad de la etapa fotoconductora para mejorar el tiempo de respuesta y para poder rebajar la carga de cromóforo empleada clásicamente en los medios PR orgánicos. Esto es lo que se pretende superar con el uso del proceso sol-gel: de nuevo, utilizar una matriz rígida para que las propiedades ópticas de la mezcla fotoactiva, que se encuentra embebida en su interior, no se vean perjudicadas por la falta de estabilidad[I.102] y, además, conseguir un aumento en la fotosensibilidad.[I.103,I.110,I.111] Por otra parte, el proceso sol-gel debería permitir adaptar el valor de la constante dieléctrica según el interés de la aplicación para la que el medio fuera a ser empleado (en general, lo suficientemente baja como para tener una buena figura de mérito, pero no demasiado para evitar la posible formación de agregados de los cromóforos) y mejorar la compatibilidad química entre las moléculas del cromóforo seleccionado y los poros de la propia matriz.

I.4. Referencias.

- [I.1] V. V. Krongauz y A. D. Trifunac, “*Processes in photoreactive polymers*”, Chapman & Hall (New York, **1995**).
- [I.2] R. J. Collier, C. B. Burckhardt, y L. H. Lin, “*Optical Holography*”, Academic Press, INC. (Orlando, **1971**).
- [I.3] G. Saxby, “*Practical Holography*”, Prentice Hall (London, **1994**).
- [I.4] R. R. A. Syms, “*Practical Volume Holography*”, Oxford University Press (New York, **1990**).
- [I.5] L. Solymar y D. J. Cooke, “*Volume Holography and Volume Gratings*”, Academic Press, Inc. (London, **1981**).
- [I.6] P. Hariharan, “*Optical Holography. Principles, Techniques and Applications*”, Cambridge University Press (Cambridge, **1984**).
- [I.7] H.J. Coufal, D. Psaltis y G. T. Sincerbox, “*Holographic data storage*”, Springer-Verlag (Berlin, **2000**).
- [I.8] a) D. Gabor, *Nature* 161, 777 (**1948**); b) D. Gabor, *Proc. Roy. Soc. A* 197, 457 (**1949**); c) D. Gabor, *Proc. Phys. Soc. B* 64, 449 (**1951**).
- [I.9] http://www.steinbichler.de/en/main/home_2.htm.
- [I.10] P. Cheben, “*Óptica Avanzada*” (Coordinadora: M. L. Calvo), Ariel Ciencia (Barcelona, **2002**).
- [I.11] a) J. Mayordomo, “Un nuevo método (de E. Gómez González) basado en hologramas detecta tumores ocultos en la mamografía”, *El País* (**18 de Septiembre de 2001**); b) E. Gómez González, A. Cano, R. Coronado, M. Vera, J. M. González y E. León, *European Radiology* 13, 267 (**2003**).
- [I.12] M. H. Metz, Z. A. Coleman, N. J. Phillips y C. Flatow, *Proc. SPIE* 2659, 141 (**1996**).
- [I.13] D. E. Keys, W. K. Smothers, A. F. Harrington, J. Bentel, S. R. Schicker, y D. F. Scofield, Patente EEUU 4,950,567 (**1990**).
- [I.14] D. E. Keys, W. K. Smother y T. J. Trout, Patente EEUU 4,965,152 (**1990**).
- [I.15] Q. Huang y P. R. Ashley, *Appl. Opt.* 36, 1198(**1997**).
- [I.16] J. C. Kirsch, D. A. Gregory, T. D. Hudson y D. J. Lanteine, *Opt. Eng.* 27, 301 (**1988**).
- [I.17] R. V. Pole, H. W. Werlich y R. J. Krusche, *Appl. Opt.* 17, 3294 (**1978**).
- [I.18] S. Wadle, D. Wuest, J. Cantalupo y R. S. Lakes, *Opt. Eng.* 33, 213 (**1994**).
- [I.19] B. Stoffregen y A. Felske, Patente Alemana 3,136,946 (**1988**).
- [I.20] G. E. Moss, Patente EEUU 4,892,369 (**1990**).
- [I.21] J. Brook y R. Dauliker, *Solid State Technol.* 32, 91 (**1989**).
-

- [I.22] Por ejemplo, “Holographic and shearographic NDT applications in aerospace manufacturing” (<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=16911195>); “Recent applications of coherent optics in aerospace research” (<http://adsabs.harvard.edu/abs/1976OptEn..15..202A>); “Holographic optical diffusers for aerospace applications” (http://optical-components.globalspec.com/LearnMore/Optics_Optical_Components/Optical_Components/Optical_Diffusers).
- [I.23] M. Haw, *Nature* 422, 556 (2003).
- [I.24] S. J. Zilker, *ChemPhysChem* 3, 333 (2002).
- [I.25] a) C. N. Afonso, J. Gonzalo, F. Vega, E. Diéguez, J. C. Cheang Wong, C. Ortega, J. Siejka, G. Amsel, *Appl. Phys. Lett.* 66, 1452 (1995); b) M. T. Santos, C. J. Rojo, L. Arizmendi, E. Diéguez, *J. Crystal Growth* 156, 413 (1995); c) M. A. Díaz-García, J. M. Cabrera, F. Agulló-López, J. A. Duro, G. de la Torre, T. Torres, F. Fernandez-Lazaro, P. Delhaes, C. Mingotaud, *Appl. Phys. Lett.* 69, 293 (1996).
- [I.26] C. Dennis, *Nature* 417, 14 (2002).
- [I.27] J. Ashley, M.-P. Bernal, G. W. Burr, H. Coufal, H. Guenther, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, B. Marcus, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, y G. T. Sincerbox, *IBM J. Res. Develop.* 44, 341 (2000).
- [I.28] a) Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal, y M. K. Casstevens, *Adv. Mater.* 8, 111 (1996); b) R. Burzynski, M. K. Casstevens, Y. Zhang, y S. Ghosal, *Opt. Eng.* 35, 443 (1996).
- [I.29] E. N. Leith y J. Upatnieks, *J. Opt. Soc. Am.* 52, 1123 (1962).
- [I.30] P. J. Van Heerden, *Appl. Optics* 2, 393 (1963).
- [I.31] E. N. Leith, A. Kozma, J. Upatnieks, J. Marks y N. Massey, *Appl. Opt.* 5, 1303 (1966).
- [I.32] L. d’Auria, J. P. Huignard y E. Spitz, *IEEE Trans. Magn.* MAG-9, 83 (1973).
- [I.33] L. Carretero, A. Murciano, S. Blaya, M. Ulibarrena, y A. Fimia, *Optics Express* 12, 1780 (2004).
- [I.34] a) D. Waldman, in *SPIE’s Optics in Information Systems Technical Group Newsletter (Holographic Materials for Data Storage Special Issue)* 15, 4 (2004).
- [I.35] a) <http://www.inphase-technologies.com>; b) J. Hewett, *Opto & Laser Europe* 119, 15 (2004).
- [I.36] T. Belenguer, P. Cheben, E. M. Moreno, A. Núñez, M. Ulibarrena, F. del Monte y D. Levy, in *Sol-Gel Optics IV, Proc. SPIE 3136*, 86 (1997).
- [I.37] G. Ramos, A. Álvarez-Herrero, T. Berenguer, F. del Monte y D. Levy, *Appl. Optics* 43, 4018 (2004).
- [I.38] <http://www.slavich.com>.
- [I.39] <http://www.colourholographic.com>.

-
- [I.40] <http://www.kodak.com/go/PCBproducts>.
- [I.41] <http://www.filmotec.de>.
- [I.42] <http://www.ultimate-holography.com/index.html>.
- [I.43] <http://www.townetech.com>.
- [I.44] a) <http://www.mib-biotech.de>; b) N. Hampp, *Chem. Rev.* 100, 1755 (2000); c) F. Chaput, J. Biteau, K. Lahlil, J.-P. Boilot, B. Darracq, Y. Lévy, J. Peretti, V. I. Savarov, G. Parent, A. Fernandez-Acebes y J.-M. Lehn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 344, 77 (2000).
- [I.45] W. S. Colburn y K. A. Haines, *Appl. Opt.* 10, 1636 (1971).
- [I.46] a) W. J. Gambogi, A. M. Eber y T. J. Trout, *Proc. SPIE* 2043, 2 (1993); b) <http://www1.dupont.com/NASApp/dupontglobal/corp/products/products.jsp?nodeID=486>.
- [I.47] M. L. Schilling, V. L. Colvin, L. Dhar, A. L. Harris, F. C. Schilling, H. E. Katz, T. Wysocki, A. Hale, L. L. Blyler y C. Boyd, *Chem. Mater.* 11, 247 (1999).
- [I.48] a) <http://www.polaroid.com/index.jsp>.
- [I.49] W. L. Wilson, in *SPIE's Optics in Information Systems Technical Group Newsletter (Holographic Materials for Data Storage Special Issue)*, 15, 6 (2004).
- [I.50] S. J. Zilker, M. R. Huber, T. Bieringer, y D. Haarer, *Appl. Phys. B* 68, 893 (1999).
- [I.51] G. I. Lashkov y S. Cherkasov, "New recording media for holography", p. 89, Nauka (Leningrad, 1983).
- [I.52] A. V. Veniaminov, V. F. Goncharov, y A. P. Popov, *Opt. Spektrosk.* 70, 864 (1991).
- [I.53] E. A. Chandross, W. J. Tomlinson, y G. D. Aumiller., *Appl. Opt.* 17, 566 (1978).
- [I.54] V. I. Sukhanov, *Proc. SPIE* 1238, 226 (1989).
- [I.55] M. G. Schnoes, L. Dhar, M. L. Schilling, S. S. Patel, y P. Wiltzius, *Opt. Lett.* 24, 658 (1999).
- [I.56] W. E. Moerner y S. M. Silence, *Chem. Rev.* 94, 127 (1994).
- [I.57] B. E. A. Saleh y M. C. Teich, "Fundamental of Photonics", John Wiley & Sons, Inc. (New York, 1991).
- [I.58] G. Ramos, "Materiales fotorrefractivos orgánicos e híbridos organo-inorgánicos", trabajo presentado en el curso de doctorado de fotónica, coordinado por Dr. Ginés Lifante (2001).
- [I.59] a) A. Petris, M. Levai, A. Stoica, V. I. Vlad, *J. Optoelectron. and Adv. Mat.* 6 (2), 385 (2004); b) G. S. He y S. H. Liu. "Physics of nonlinear optics", World Scientific (London, 1999).
- [I.60] a) V. Alain, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux-Rak y J. Zyss, *Chem. Commun.* 353 (2000); b) A. García Martínez, J. Osío Barcina y A. de Fresno Cerezo, G. Rojo y F. Agulló-López, *J. Phys. Chem. B* 104, 43 (2000); c) E. Mercher, F. Gallego-Gómez, H. Tillmann, H.-H. Hörhold, J. C. Hummelen y K. Meerholz, *Nature* 418, 959 (2002).
-

- [I.61] J. C. Urbach, “*Thermoplastic hologram recording*”, in “*Holographic Recording Materials*”, H. M. Smith, ed., Springer-Berlag (Berlin, **1977**).
- [I.62] P. M. Borsenberger y D. S. Weiss, “*Organic Photoreceptors for Xerography*”, Marcel Dekker (New York, **1998**).
- [I.63] W. S. Colburn y E. N. Tompkins, *Appl. Optics* 13, 2934 (**1974**).
- [I.64] J. C. Urbach y R. W. Meier, *Appl. Opt.* 5, 666 (**1966**).
- [I.65] L. H. Lin y M. L. Beauchamp, *Appl. Opt.* 9, 2088 (**1970**).
- [I.66] J. C. Bellamy, D. B. Ostrowsky, M. Poindron y E. Spitz, *Appl. Opt.* 10, 1458 (**1971**).
- [I.67] T. L. Credelle y F. W. Spomg, *RCA Rev.* 33, 206 (**1972**).
- [I.68] W. C. Stewart, R. S. Mezrich, L. S. Cosentino, E. M. Nagle, F. S. Wendt y R. D. Lohman, *RCA Rev.* 34, 3 (**1973**).
- [I.69] R. F. Bergen, *Photogr. Sci. Eng.* 17, 473 (**1973**).
- [I.70] <http://www.tavexamerica.com>.
- [I.71] C. J. Brinker y G. W. Scherer, “*Sol Gel science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”, Academic Press, INC. (San Diego, **1990**).
- [I.72] L. L. Hench y J. K. West, *Chem. Rev.* 90, 33 (**1990**).
- [I.73] D. Levy, “*Preparación de recubrimientos sol-gel*”, en “*Láminas delgadas y recubrimientos*” (Coordinador: J. M. Albella), Biblioteca de ciencias 11, CSIC (Madrid, **2003**).
- [I.74] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput y J.-P. Boilot, *Adv. Mater.* 15, 1969 (**2003**).
- [I.75] C. J. Brinker, *J. Non Crystal. Solids* 100, 31 (**1988**).
- [I.76] D. R. Ulrich, *J. Non Crystal. Solids* 100, 174 (**1988**).
- [I.77] R. Aelion, A. Loebel y F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5705 (**1950**).
- [I.78] J. C. Pouxviel, J. P. Boicot, J. C. Beloeil y J. Y. Lallemand, *J. Non Crystal. Solids* 89, 345 (**1987**).
- [I.79] J. Livage, M. Henry y C. Sanchez, *Progress in solid state chemistry* 18, 259 (**1988**).
- [I.80] W. Stöber, A. Fink y E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62 (**1968**).
- [I.81] A. van Blaaderen y A. P. M. Kentgens, *J. Non Cristal. Solids* 149, 161 (**1992**).
- [I.82] K. Kamiya, T. Yoko y H. Suzuki, *J. Non Crystal. Solids* 93, 407 (**1987**).
- [I.83] a) K. Kamiya, S. Sakka y M. Mizutani, *Yogyo-Kyokai-Shi* 86, 552 (**1978**); b) K. Kamiya, S. Sakka y T. Tashiro, *Yogyo-Kyokai-Shi* 84, 614 (**1976**); c) K. Kamiya y S. Sakka, *Yogyo-Kyokai-Shi* 85, 308 (**1977**); d) K. Kamiya, S. Sakka y S. Ito, *Yogyo-Kyokai-Shi* 85, 599 (**1979**); e) S. Sakka y K. Kamiya, *J. Mater. Sci.* 15, 1765 (**1980**).
- [I.84] B. E. Yoldas, *J. Mat. Sci.* 14, 1843 (**1979**).
- [I.85] S. Sakka, *J. Non Crystal. Solids* 48, 47 (**1982**).
- [I.86] H. Dislich y E. Hussmann, *Thin. Solid Films* 77, 129 (**1981**).

- [I.87] E. Bescher, F. Piqué, D. Stulik y J. D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19, 215 (2000).
- [I.88] N. Carmona, M. A. Villegas y J. M. Fernández Navarro, *Thin Solid Films* 458, 121 (2003).
- [I.89] G. Ramos, F. del Monte, M. Zayat, M. L. Ferrer y D. Levy, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26, 869 (2003).
- [I.90] a) L. H. Lee y W. C. Chen, *Chem. Mater.* 13, 1137 (2001); b) K. V. P. M. Shafi, A. Ulman, X. Yan, N. L. Yang, M. Himmelhaus y M. Grunze, *Langmuir* 17, 1726 (2001).
- [I.91] M. Fernández-Rodríguez, G. Ramos, F. del Monte, D. Levy, C. G. Alvarado, A. Núñez y A. Álvarez-Herrero, *Thin Solid Films* 455 – 456, 545 (2004).
- [I.92] A. Álvarez-Herrero, G. Ramos, F. del Monte, E. Bernabeu y D. Levy, *Thin Solid Films* 455 – 456, 356 (2004).
- [I.93] D. Avnir, D. Levy y R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.* 88, 5956 (1984).
- [I.94] J. Wen y G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* 8, 1667 (1996).
- [I.95] K. G. Sharp, *Adv. Mater.* 10, 1243 (1998).
- [I.96] a) T. Tani, H. Namikawa, K. Arai, y A. Makishima, *J. Appl. Phys.* 58, 3559 (1985); b) C. F. Zhao, R. Gvishi, U. Narang, G. Ruland, y P. N. Prasad, *J. Phys Chem.* 100, 4526 (1996); c) J. McKiernan, J. C. Pouxviel, B. Dunn, y J. L. Zink, *J. Phys Chem.* 93, 2129 (1989); d) D. Levy y D. Avnir, *J. Phys. Chem.* 92, 4734 (1988); e) D. Preston, J. C. Pouxviel, T. Novinson, W. C. Kaska, B. Dunn y J. I. Zink, *J. Phys Chem.* 94, 4167 (1990); f) D. Levy, F. del Monte, M. López-Amo, J. M. Otón, P. Datta y I. Matías, *J. Appl. Phys.* 77, 2804 (1995); g) X. Ke, M. R. Wang y D. Li, *IEEE Photonics Tech. Letters* 18 (9), 1025 (2006).
- [I.97] a) D. Levy, C. J. Serna y J. M. Otón, *Mater. Lett.* 10, 470 (1991); b) D. Levy, *J. Non Crystal. Solids* 147&148, 508 (1992); c) J. M. Otón, A. Serrano, C. J. Serna y D. Levy, *Liq. Cryst.* 10, 733 (1991); J. Mysliwiec, A. Miniewicz y S. Bartkiewicz, *Opto-Electron. Rev.* 10 (1), 53 (2002).
- [I.98] F. del Monte y D. Levy, *Proc. SPIE Sol-Gel Optics III* 2288, 276 (1994).
- [I.99] C. Sanchez y F. Ribot, *Proc. of the 1st European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials (Synthesis, Properties and Applications)*, C. Sanchez y F. Ribot, Eds. (Bierville, 1993).
- [I.100] G. Ramos, F. del Monte, B. Zurro, K. J. McCarthy, A. Baciero y D. Levy, *Langmuir* 18, 984 (2002).
- [I.101] F. del Monte y D. Levy, *Chem. Mater.* 7, 292 (1995).
- [I.102] P. Cheben, F. del Monte, J. D. Worsfold, D. J. Carlsson y J. D. Mackenzie, *Nature* 408, 64 (2000).
- [I.103] F. del Monte, G. Ramos, T. Belenguer y D. Levy, in *Organic Photorefractive and Photosensitive Materials for Holographic Applications*, *Proc. SPIE* 4802, 51 (2002).
- [I.104] B. Leveau, S. Brasselet, J. Zyss y C. Sanchez, *Chem. Mater.* 9, 1012 (1997).

-
- [I.105]** a) R. J. Hook, *J. Non Crystal. Solids* 195, 1 (1996); b) M. Canva, A. Dubois, P. Georges, A. Brun, F. Chaput, A. Ranger y J. P. Boilot, *Proc. SPIE sol-gel optics III* 2288, 298 (1994); c) T. Surtwala, Z. Gardlund, J. M. Boulton, D. R. Uhlmann, J. Watson y N. Peyghambarian, *Proc. SPIE sol-gel optics III* 2288, 310 (1994); d) B. M. De Witte, D. Commers y J. B. Uytterhoeven, *J. Non Crystal. Solids* 202, 35 (1996).
- [I.106]** a) B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, Y. Levy y J. P. Boilot, *Adv. Mater.* 10, 1133 (1998); b) L. Frey, B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J. M. Jonathan, G. Roosen, J. P. Boilot e Y. Levy, *Opt. Commun.* 173, 11 (2000).
- [I.107]** V. Moreau, Y. Renotte e Y. Lion, *Appl. Optics* 41, 3427 (2002).
- [I.108]** P. Cheben, T. Belenguer, A. Núñez, D. Levy y F. del Monte, *Opt. Lett.* 21, 1857 (1996).
- [I.109]** P. Cheben y M. L. Calvo, *Appl. Phys. Lett.* 78, 1490 (2001).
- [I.110]** G. Ramos, T. Belenguer, E. Bernabeu, F. del Monte y D. Levy, *J. Phys. Chem. B* 107, 110 (2003).
- [I.111]** F. del Monte, G. Ramos, T. Belenguer y D. Levy, *Proc. SPIE* 5216, 91 (2003).

CAPÍTULO II. OBJETIVOS DE LA TESIS

Capítulo II. ÍNDICE

II.1. Objetivos generales.

II.2. Objetivos concretos.

II.2.1. Nuevos materiales fotopolimerizables sol-gel para almacenamiento masivo de información.

II.2.2. Nuevos materiales fotoconductores sol-gel como base para el desarrollo de medios reutilizables de almacenamiento de hologramas de superficie (fototermoplásticos, PT) y dispositivos de almacenamiento masivo (fotorrefractivos, PR).

Hasta la fecha, pocos medios de registro holográfico de información reúnen las características requeridas para las aplicaciones en las que se ha pretendido emplearlos. En las aplicaciones relacionadas con el almacenamiento masivo de datos, se requieren: un espesor suficiente, alta capacidad de modulación del índice de refracción, alta sensibilidad, excelente calidad óptica con bajos niveles de dispersión de luz y de pérdidas por absorción, estabilidad dimensional durante la grabación y la lectura del holograma, buena estabilidad térmica y química, etc. En el caso de la interferometría holográfica, además de resultar deseables las características que acaban de mencionarse, conviene que la información que se recupera no se vea afectada por la almacenada en registros anteriores. Asimismo, a la hora de buscar medios para cualquiera de estas aplicaciones, resulta de gran importancia tener materiales que no necesiten un proceso de revelado químico después de realizarse el registro. En estas condiciones, los candidatos que pueden resultar más adecuados para las distintas aplicaciones holográficas serían: los materiales fotopolimerizables (PP), en el caso del almacenamiento masivo y permanente de información; los fotorrefractivos (PR), en el del almacenamiento masivo no permanente y reutilizable; y los fototermoplásticos (PT), en el caso del almacenamiento de hologramas de deformación. A continuación, se comentarán los objetivos generales y los concretos que han dado lugar a esta tesis en cuanto al desarrollo y caracterización de los materiales que acaban de comentarse.

II.1. Objetivos generales.

Atendiendo a la introducción de este trabajo y prestando atención, exclusivamente, a los siguientes medios, los PP, los PR y los PT, pueden resumirse los objetivos generales de esta tesis de la siguiente manera:

1. Desarrollar medios de registro holográfico con un espesor de pocas micras para aplicaciones interferométricas, y de cientos de micras para el almacenamiento masivo de información.

2. Preparar medios que conjuguen las propiedades ópticas de los materiales orgánicos y las ventajas mecánicas de los inorgánicos.

3. Estudiar teóricamente su comportamiento físico para obtener un completo conocimiento de los procesos involucrados en sus mecanismos de almacenamiento de información.

4. Encontrar una ruta de preparación para este tipo de medios que serán, en general, materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, que cuente con la posibilidad de:

- a) incluir la mezcla orgánica en el primer estado de la solución pues, en comparación con los procesos de impregnación, esto permite aumentar la cantidad de carga orgánica del material resultante, con una dispersión de materia orgánica muy homogénea;
- b) controlar la forma, tamaño y entorno químico de los poros de la matriz inorgánica o híbrida empleada, lo que permite controlar las propiedades ópticas y mecánicas del material resultante.

Por tanto, podría resumirse el objetivo y la motivación de la línea de investigación de esta tesis de la siguiente manera: aprovechar las formulaciones puramente orgánicas desarrolladas clásicamente para preparar materiales PP y fotoconductores (parte común con la que cuentan los PR y los PT), escogiendo una matriz inorgánica o híbrida en vez de la matriz orgánica con objeto de mejorar las propiedades opto-mecánicas, físico-químicas y el comportamiento de los medios puramente orgánicos.

II.2. Objetivos concretos.

II.2.1. Nuevos materiales fotopolimerizables sol-gel para almacenamiento masivo de información.

Los materiales fotopolimerizables son los materiales más atractivos para ser empleados como medios de registro permanente de información por técnicas holográficas debido a las propiedades que presentan en cuanto a capacidad de almacenamiento (hologramas de fase de volumen), sensibilidad, respuesta en frecuencias, flexibilidad en su formulación, bajo coste y, además, debido a que no necesitan un proceso de revelado químico tras el registro de la información. También resultan unos candidatos muy adecuados para su uso en aplicaciones interferométricas (almacenamiento permanente). Sin embargo, a lo largo de su desarrollo, han presentado problemas derivados de su naturaleza puramente orgánica: en muchos de ellos, se produce un cambio dimensional durante el proceso de escritura y/o lectura (encogimiento o *shrinkage*). Este cambio en sus dimensiones produce una cierta distorsión en la información recuperada y limita, por tanto, su capacidad de almacenamiento. Una de las distintas aproximaciones empleadas para resolver este problema con bastante éxito, ha sido el empleo del proceso sol-gel. A pesar de ello, aún no ha llegado a desarrollarse ningún medio sol-gel fotopolimerizable que pudiera ser de interés comercial.

Los requisitos que debe satisfacer un material híbrido fotopolimerizable para ser empleado como medio de registro de hologramas de fase de volumen son los siguientes:

II.2.1.1. Mantener o mejorar las propiedades holográficas de los haluros de plata o de los mejores fotopolímeros puramente orgánicos. Para ello, se escogió desarrollar un medio sol-gel cuya parte orgánica se asemejara en su formulación a un fotopolímero clásico de elevada eficiencia (un sistema fotoiniciador basado en Rosa de Bengala y una mezcla de monómeros fotopolimerizable).

II.2.1.2. Resolver los problemas de estabilidad que los fotopolímeros orgánicos presentan durante el registro de la información o durante el procesado post-registro. Para ello, se pensó en utilizar el proceso sol-gel para embeber la mezcla orgánica fotosensible en una matriz de sílice (o de sílice orgánicamente modificada).

II.2.1.3. Contar con la posibilidad de llegar a ser pancromático. Se pensó en emplear el proceso sol-gel ya que es una ruta de preparación lo suficientemente sencilla y flexible como para cambiar la λ a la que el medio es sensible sin demasiada dificultad.

Así, el objetivo de este trabajo, en el caso de los medios PP, fue emplear el proceso sol-gel para desarrollar un medio híbrido, orgánico-inorgánico, de almacenamiento holográfico que contara con una matriz de SiO_2 o de $\text{SiO}_{1.5}$ orgánicamente modificada y que fuera fotopolimerizable.

Además de cumplir los requisitos que aparecen establecidos como consecuencia de los objetivos generales, el nuevo material debería:

- a) tener alta sensibilidad (del orden de la de las emulsiones de haluros de plata comerciales o de la de los mejores fotopolímeros puramente orgánicos);
- b) tener una resolución de hasta unas 2000 l/mm (aunque si no se pretende emplear en un sistema formador de imagen, este requisito podría ser menos exigente);
- c) contar con la “rigidez” de un ORMOCER (cerámica orgánicamente modificada), para:
 - resolver los problemas de estabilidad que los medios puramente orgánicos presentan durante los procesos de registro, fijado y/o lectura de los datos, y reducir el encogimiento aumentando el grado de entrecruzamiento de la matriz que actúa como soporte (como ocurría al emplear el vidrio poroso conocido como VYCOR);
 - y poder adecuar los grupos orgánicos por si resultara necesario adaptar ese encogimiento (pensando en su aplicación en el campo de los sensores);
- d) contar con la posibilidad de extender su sensibilidad a todo el rango visible.

II.2.2 Nuevos materiales fotoconductores sol-gel como base para el desarrollo de medios reutilizables de almacenamiento de hologramas de superficie (PT) y dispositivos de almacenamiento masivo (PR).

La naturaleza puramente orgánica de la mayoría de las fotoconductores que forman parte de los materiales PR y PT orgánicos empleados hasta la fecha, ha conducido a dos tipos de problemas:

a) en el caso de los PT, que cada porción de material sólo puede emplearse un número determinado de veces; y b) en el caso de los PR, además del problema de la estabilidad de las muestras y los problemas para manipular los medios de naturaleza orgánica, estos suelen contar con etapas fotoconductoras de baja sensibilidad. En cuanto a los fotoconductores basados en ORMOCERS (por ejemplo, una matriz inorgánica “dopada” con moléculas de carbazol), la poca cantidad de estas moléculas que pueden incorporarse al material garantizando una cierta estabilidad dimensional ocasiona que la fotoconductividad de los mismos no sea muy elevada.

Por tanto, los requisitos que ha de satisfacer un material fotoconductor para acabar formando parte tanto de un medio PT como de uno PR, además de los establecidos como consecuencia de los objetivos generales, deberían ser:

II.2.2.1. Tener alta sensibilidad, como los materiales orgánicos, para tener una respuesta rápida. Para ello, se pensó en basar el fotoconductor a desarrollar en una mezcla orgánica que ya había demostrado buen comportamiento fotoconductor, PVK/TNF.

II.2.2.2. Ser fotoconductor por sí mismo, para que quede separada la etapa fotoconductoras de la parte funcional electro-óptica (PR), abaratando costes al rebajar al máximo la carga de

cromóforo necesaria, o de la multicapa deformable (PT), y sólo hubiera que cambiar la parte del material termoplástico de una medida a otra, pudiéndose reutilizar la capa fotoconductor. Para ello se pensó en emplear el proceso sol-gel para desarrollar un material híbrido que fuera fotoconductor y que pudiera procesarse en forma de películas de distintos espesores.

II.2.2.3. *Tener las propiedades opto-mecánicas de los materiales inorgánicos* (baja dispersión y buena calidad óptica, estabilidad térmica y química, etc.) para que, en el caso de los PT, sea segura su reutilización garantizándose que no se esté guardando memoria de un registro a otro (cabe esperar que una matriz inorgánica sea más difícil de deformar), y en el caso de los PR, para que su estabilidad y dureza sean elevadas y mejore las de los medios puramente orgánicos o los híbridos desarrollados hasta la fecha.

En conclusión, se pensó en desarrollar un medio sol-gel híbrido que fuera fotoconductor (PVK/TNF) y que contara con una matriz de SiO_2 o de $\text{SiO}_{1.5}$ orgánicamente modificada. Además, el medio desarrollado debería contar con las siguientes particularidades:

- a) tener una alta fotosensibilidad, ($S_{ph} > 10^{-11} \text{ cm}\Omega^{-1}\text{W}^{-1}$, para valores bajos de campo eléctrico aplicado), para asegurar tiempos de respuesta cortos;
- b) tener una baja constante dieléctrica, ϵ , por aumentar la figura de mérito PR, Q , o, al menos, relativamente ajustable, en caso de necesitar adecuarla a alguna aplicación concreta;
- c) tener una composición que minimizara el coste de su preparación, para lo que se planteó:
 - intentar no emplear PVK de manera masiva (es decir, probar a emplear una red interpenetrada, IPN, de PVK/ SiO_2 , en vez de utilizar una matriz toda de PVK);
 - intentar minimizar la cantidad de TNF empleado, que es el compuesto de mayor coste dentro de esta combinación;
- d) y, en comparación a los materiales sol-gel desarrollados hasta la fecha, pasar de emplear partículas discretas a emplear una matriz conductora (la red de PVK/TNF que queda “entrelazada” con la de SiO_2), lo que se esperaba mejoraría aún más la fotosensibilidad.

CAPÍTULO III. MATERIALES SOL-GEL FOTOPOLIMERIZABLES COMO MEDIOS DE REGISTRO HOLOGRÁFICO

Capítulo III. ÍNDICE

III.1. Introducción. Antecedentes.

III.2. Experimental.

III.2.1. Preparación de los materiales sol-gel fotopolimerizables basados en acrilamida para aplicaciones holográficas.

III.2.1.1. Compuestos químicos.

III.2.1.2. Preparación de las muestras.

III.2.2. Caracterización de los medios sol-gel fotopolimerizables.

III.2.3. Determinación de la MTF.

III.2.4. Corrección del encogimiento.

III.2.5. Proceso de creación y almacenamiento de los hologramas: difusión y polimerización.

III.2.6. Multiplexado angular.

III.3. Desarrollos teóricos.

III.3.1. Teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de transmisión de fase y de volumen.

III.3.2. Estudio del encogimiento.

III.3.3. Modelo para describir la formación y almacenamiento de los hologramas.

III.3.3.1. Modelo de J. T. Sheridan *et al.*

III.4. Resultados y discusión.

III.4.1. Caracterización general: comportamiento holográfico de los materiales fotopolimerizables sol-gel tipo GP0.

III.4.2. Corrección del encogimiento (*shrinkage*).

III.4.3. Caracterización holográfica como función del porcentaje de TMOS.

III.4.4. Control de la sintonización angular respecto a la condición de Bragg.

III.4.5. Proceso de formación y almacenamiento de las redes de difracción.

III.4.5.1. Evolución del proceso de creación de las redes al emplear muestras preparadas con diferentes matrices.

III.5. Aplicación al almacenamiento masivo: multiplexado angular.

III.6. Conclusiones.

III.7. Referencias.

En este capítulo se presenta el trabajo realizado para desarrollar un material adecuado para ser empleado como medio de almacenamiento masivo (holografía de volumen) y permanente de información mediante holografía de fase. El objetivo era desarrollar un material sensible a la luz visible y cuyos parámetros holográficos superaran los de la primera aproximación de material sol-gel (basado en 2-fenoxietil acrilato, POEA) desarrollada para tal aplicación. El primer intento resultó en un material que presentaba excelentes valores de los principales parámetros holográficos contando, asimismo, con una gran estabilidad temporal en cuanto a la eficiencia de difracción. Sin embargo, una vez realizado el procesamiento UV posterior al registro, se observaba, como es propio de los materiales puramente orgánicos, un desplazamiento en el ángulo para el que se satisfacía la condición de Bragg. Se obtuvo que el desplazamiento angular correspondía a una contracción de las muestras mayor que el límite superior establecido para la contracción en el caso del empleo de los fotopolímeros en aplicaciones de memorias holográficas. Por ello, se pensó en preparar este tipo de muestra modificando el diseño de la matriz soporte. La inclusión en la disolución inicial de un compuesto que aumentara el grado de entrecruzamiento de la matriz, permitió disminuir la contracción producida en el material, manteniéndose unos valores aceptables para los principales parámetros holográficos. Asimismo, se presenta un estudio sobre el proceso de grabación de los hologramas en el medio sol-gel fotopolimerizable para, más tarde, calcular los coeficientes de difusión y el resto de los parámetros de interés del proceso de creación de la red. Una vez caracterizado el proceso, y dado que el interés inicial del desarrollo del material sol-gel fotopolimerizable era su aplicación al almacenamiento masivo de información, se pretendió probar la capacidad del medio desarrollado para soportar un cierto número de hologramas angularmente multiplexados. Por último y a fin de completar la caracterización del material en cuanto a su posible utilización en otras aplicaciones (por ejemplo, en interferometría holográfica), se estudió su capacidad de resolver frecuencias espaciales mediante la determinación de la MTF. (*Modulation Transfer Function*, Función de Transferencia de Modulación).

III.1. Introducción. Antecedentes.

Una vez establecida la importancia de los materiales fotopolimerizables puramente orgánicos en el mundo del almacenamiento masivo de información así como las ventajas que podría aportar el hecho de emplear matrices inorgánicas para hacerles de soporte a esas mezclas orgánicas fotosensibles, y como ya se ha mencionado anteriormente, el método Sol-Gel apareció como alternativa para la preparación de medios híbridos de registro permanente de información mediante técnicas holográficas (basadas en la fotopolimerización) hace casi 10 años. El primer material fotopolimerizable preparado por el método sol-gel con el fin de ser empleado como medio de almacenamiento de hologramas de volumen fue desarrollado en el año 1996.[III.1] Básicamente consistía en una matriz sol-gel de sílice preparada a partir del precursor sol-gel TMOS (tetrametóxido de silicio), en la que se encontraba embebido el monómero MMA (metacrilato de metilo) y un sensibilizante para UV (1,1-dimetoxi-1-fenilacetofenona, IRG-651). El ORMOCER (Cerámica orgánicamente modificada, *Organically modified ceramic*) basado en MMA utilizado en el experimento era un monolito de 2.5 mm × 5 mm × 20 mm (**Figura III.1**). La red de difracción, un holograma de fase de volumen, fue creada mediante la fotopolimerización inducida por radiación UV (351.1 nm) del monómero MMA embebido en la matriz de sílice. A pesar de que las eficiencias alcanzadas eran elevadas ($\eta \approx 93\%$), estos valores se obtuvieron para elevadas exposiciones, siendo baja la fotosensibilidad del material.

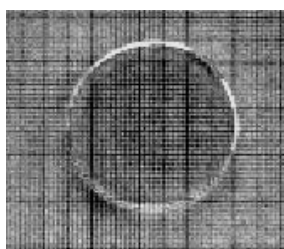


Figura III.1. Fotografía de un vidrio de PMMA (polimetil metacrilato)-sílice (conversión de MMA $\approx 100\%$).

El mecanismo de cambio en el índice de refracción asociado a la manera de almacenar información en aquel material sol-gel fotopolimerizable (y también en el resto de los materiales sol-gel fotopolimerizables desarrollados por nuestro grupo) se consideró basada en la polimerización fotoinducida del monómero y en la difusión del mismo desde las zonas no irradiadas a las zonas iluminadas adyacentes (mecanismo de W. S. Colburn y K. A. Haines[III.2]). Es por ello que el carácter poroso de la matriz de sílice resultaba necesario para la creación de la red de índice de refracción. Además, la rigidez de la matriz de sílice parecía ayudar a evitar el proceso de encogimiento que es característico en el caso de materiales con un soporte polimérico orgánico.

Que la matriz fuera sílice porosa implicaba que las regiones no-expuestas de los ORMOCERS basados en MMA mantenían un valor del índice de refracción relativamente bajo, lo que proporcionaba al sistema una capacidad de obtener notables contrastes de índice de refracción. Por último, resultó de gran importancia la estabilidad mostrada por las redes grabadas en este tipo de ORMOCERS, en los que se observó tan sólo un 5% de atenuación en la eficiencia de difracción, η , después de haberlos mantenido durante 6 meses bajo condiciones ambiente (22 °C y una humedad relativa del 45%).[III.1,III.3,III.4]

Posteriormente, se inició el desarrollo de un medio sensible al rango visible del espectro electromagnético. La primera aproximación consistió en la preparación de un material híbrido sol-gel para realizar registros holográficos con luz visible, manteniéndose las buenas propiedades ópticas, alto nivel de pureza, estabilidad dimensional, control sobre la composición, precisión en la estequiometría y ausencia de grietas microestructurales, características con que el proceso sol-gel había dotado al material híbrido holográfico sensible al UV.[III.1,III.3,III.4] En este primer caso, se trabajó con un tipo de muestras sol-gel sensibles al visible basadas en TMOS, como precursor de la reacción sol-gel, POEA (2-fenoxietil acrilato), como monómero a fotopolimerizar, RB (Rosa de bengala), como colorante sensibilizante en visible y 2-DBAE (2-(dibutilamino)-etanol) con la doble función de ser donador de electrones, para iniciar la formación del polímero a través de radicales libres, y catalizador, para obtener muestras del espesor y calidad superficial requeridos.

Para caracterizar las muestras, se grabó un holograma en el material de la manera en que se indica posteriormente en el apartado de descripción del procedimiento experimental. La **Tabla III.1** (p. 88) muestra los parámetros holográficos más relevantes encontrados al grabar una red de 676 lp/mm en el material híbrido basado en POEA así como los correspondientes a haber grabado redes de difracción en el medio sensible al UV con dos frecuencias espaciales distintas. Aunque más tarde se comentará el nivel de las prestaciones del medio de registro basado en POEA, se puede adelantar que la eficiencia nunca fue muy elevada (siempre inferior al 30%), además de requerirse para alcanzarla exposiciones elevadas ($>800\text{mJ/cm}^2$), haciendo que la fotosensibilidad (parámetro que puede emplearse como figura de mérito y que se define en la p.12) fuera bastante baja.[III.4,III.5]

Si bien el método sol-gel hizo que el medio basado en POEA contara con buenas propiedades físico-químicas (no necesita procesamiento químico, en fase húmeda o no, post-registro, tiene gran estabilidad química, su procesamiento es a temperatura ambiente, es posible preparar capas de pequeño espesor y también piezas monolíticas...), al comparar sus prestaciones holográficas con las presentadas por otros medios de registro tradicionales se reveló que el medio sol-gel a desarrollar debía mejorar, sobre todo, la sensibilidad (todavía muy por debajo de la sensibilidad de las emulsiones de haluros de plata comerciales y de la de algunos fotopolímeros puramente orgánicos) y la capacidad de modulación del índice de refracción. A grandes rasgos, si atendemos a los que se

consideran “requisitos comerciales”,**[III.6]** el material debería rondar los siguientes valores de los principales parámetros holográficos, una eficiencia de difracción cercana al 100%, una modulación del índice del orden de 5×10^{-3} , no debería requerir una exposición mayor a 100-1000 mJ/cm², y debería contar con una fotosensibilidad $\approx 10^{-2}$ - 10^{-3} cm²/mJ (la definición de fotosensibilidad aparece en p.72, **sección III.2.2**), además de presentar una gran estabilidad dimensional durante el proceso de registro y/o el ulterior procesado para la fijación de la información. Estos deberían ser los objetivos para el material a desarrollar.

Para intentar solventar los problemas encontrados y obtener un mejor medio de registro, se pensó en hacer lo siguiente: 1) buscar una formulación que mejorara la compatibilidad entre el monómero a fotopolimerizar y el entorno químico de los poros (para mejorar la sensibilidad favoreciendo la difusión del monómero a través de los poros, para lo que podría ayudar tener poros de mayor tamaño que los que se obtienen a partir de TMOS, sin llegar a tener problemas de dispersión), 2) escoger una matriz que permitiera controlar adecuadamente el grado de entrecruzamiento y, en consecuencia, la contracción producida durante el procesado posterior al registro, y 3) buscar un monómero o mezcla de monómeros que permitiera obtener mayor contraste de índice de refracción. En cuanto al rango espectral, se continuó en la idea de trabajar con un medio sensible al verde, aunque resultaba conveniente que el método de preparación permitiera cambiar el complejo fotoiniciador, en principio, sin gran dificultad.

Por tanto, y con la idea de mejorar las prestaciones como medio de almacenamiento holográfico en el VIS del material sol-gel, resultaba necesario cambiar la formulación respecto a la primera aproximación, la basada en POEA. Se decidió ir a una composición ampliamente utilizada en los materiales fotopolimerizables puramente orgánicos,**[III.7,III.8]** basada en una mezcla de monómeros acrílicos, AA (acrilamida) y BAA (N,N'-metileno-bis-acrilamida, también denominada bisacrilamida en lo sucesivo) y un complejo fotoiniciador formado por un colorante que actuaba como sensibilizante para, en este caso, el visible, y un generador de radicales. Se empleó un colorante sensible al verde aunque, no obstante, el método de preparación sol-gel habría permitido extender la sensibilidad a cualquiera rango que contara con el fotoiniciador adecuado. En el caso concreto en el que se emplearon la acrilamida y la bisacrilamida como monómeros, sólo era necesario que fuera soluble en agua. Se buscó un precursor sol-gel que proporcionara una matriz híbrida orgánico-inorgánica que hiciera de soporte a la mezcla fotosensible mencionada anteriormente. Este, además de tener otras particularidades físico-químicas,**[III.9]** debía dar como resultado unos poros cuyo tamaño fuera mayor que el obtenido con el TMOS. La forma en que estos materiales almacenan la información también será discutida más adelante a la hora de hablar de los modelos que describen el proceso de formación y almacenamiento de los hologramas en los materiales fotopolimerizables.

III.2. Experimental.

III.2.1. Preparación de los materiales sol-gel fotopolimerizables basados en acrilamida para aplicaciones holográficas.

En este apartado se va a describir la preparación de las diferentes muestras del material sol-gel híbrido basado en la mezcla de monómeros AA/BAA, desarrollado para ser empleado como medio de registro holográfico con luz visible. Los detalles de la preparación de las otras muestras sol-gel a las que se hace referencia en el apartado de resultados (las basadas en MMA y las basadas en POEA), se adjuntan en el **apéndice VIII.1**.

III.2.1.1. Compuestos químicos.

El tetrametóxido de silicio (TMOS), 3-glicidoxipropiltrimetóxido de silicio (GPTMS), el rosa de bengala (RB), la AA y la BAA fueron suministrados por *Aldrich*. La trietanolamina (TEA) fue suministrada por *Panreac*. El agua empleada fue destilada y desionizada (DDW, *distilled and deionized water*). En la **Figura III.2** se muestra la estructura química de alguno de los compuestos empleados.

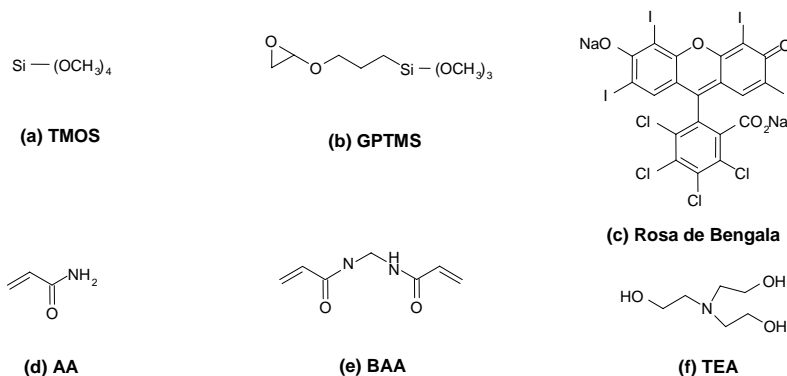


Figura III.2. Estructuras moleculares de algunos de los compuestos orgánicos usados en la preparación de los materiales sol-gel fotopolimerizables basados en AA/BAA.

III.2.1.2. Preparación de las muestras.

Los ORMOCERS fotopoliméricos sol-gel basados en AA y BAA se prepararon mediante la hidrólisis ácida ($\text{pH} = 2$, 23.6 mmol) de una mezcla de precursores sol-gel con diferentes relaciones molares entre TMOS y GPTMS (11.80 mmol en total), agitando la mezcla vigorosamente. Las diferentes matrices soporte empleadas se obtuvieron mediante la modificación del contenido en TMOS en el estado inicial de la solución (desde 0 hasta 50 en %molar, es decir, (moles TMOS/moles GPTMS) $\times 100$, muestras que han sido codificadas como GP0 a GP50, respectivamente). A continuación, se le añadió a la mezcla de precursores sol-gel hidrolizada una solución acuosa fotosensible (1.57 mL) compuesta por RB (2.3×10^{-3} mmol) como colorante

sensibilizante, TEA (1.88 mmol) como generador de radicales libres (dos etapas: 1) $RB^* + TEA \rightarrow RB^\bullet + TEA^{+\bullet}$; 2) $TEA^{+\bullet} \rightarrow \text{Radical}^\bullet$), y una mezcla de monómeros acrílicos fotopolimerizables, AA (4.22 mmol) y BAA (0.52 mmol). La solución estuvo agitándose durante 5 minutos para que se homogeneizara y, a continuación, fue filtrada (filtro de celulosa con poros de un tamaño de $0.2 \mu\text{m}$). Se prepararon películas gruesas ($\approx 350\text{--}450 \mu\text{m}$) mediante el depósito de la solución final filtrada sobre un porta-muestras de vidrio (usando la técnica de colage en cinta, “*tape casting*”[III.10]). Para secar las muestras, se mantuvieron a temperatura ambiente y a oscuras durante 5 días.

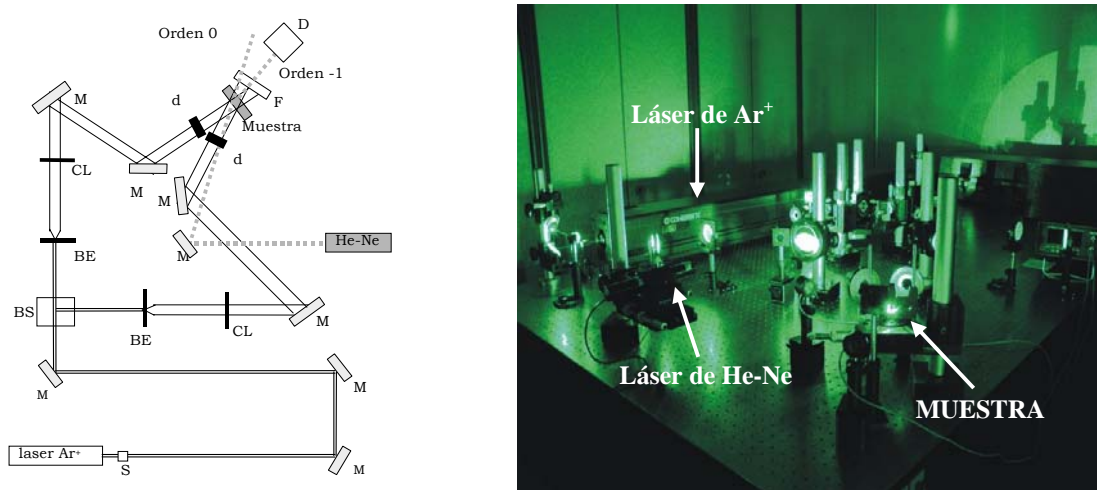


Figura III.3. Montaje experimental utilizado para caracterizar holográficamente los materiales desarrollados.

III.2.2. Caracterización de los medios sol-gel fotopolimerizables.

La caracterización se realizó a partir del registro de un único holograma por muestra siguiendo el montaje que se comenta a continuación (**Figura III.3**). El haz de salida del láser de Ar^+ , tras hacerle pasar por un obturador (S) y dirigirlo mediante tres espejos (M) hasta un divisor de haz (BS), fue dividido en dos haces secundarios que recorrían caminos totalmente simétricos. A la salida del divisor de haz, se colocó un polarizador para poder modificar tanto la relación de intensidad de los haces de escritura como el ángulo que formaban sus vectores de onda. Cada uno de los haces era expandido (BE) y filtrado espacialmente, mediante el uso de un objetivo de microscopio (10 \times) con un pequeño ($10\mu\text{m}$) orificio a la salida, y colimados con dos lentes colimadoras (CL), obteniéndose dos fuentes de ondas planas coherentes de 514 nm. Finalmente, se hizo que los haces interfirieran, tras pasar por dos diafragmas (d), sobre la posición de la muestra (s).

Los hologramas (en este caso, redes de difracción) fueron grabados haciendo interferir sobre el material los dos haces coherentes, con polarización tipo *s*, provenientes del láser de Ar⁺ (I-400 de *COHERENT*) trabajando a 514 nm en régimen monomodo. Las ondas de escritura se dirigían hacia la muestra en configuración simétrica para no generar inclinación de los planos de Bragg formados ($\theta_s = 0$ en la **Figura III.4**; es decir, $|\theta_{1aire}| = |\theta_{2aire}|$) de manera que interferían sobre la posición del porta muestra a un ángulo, medido en el aire, de 10° respecto a la normal a la muestra, lo que corresponde a una frecuencia espacial de 676 1/mm según la ley de Bragg que, en las condiciones indicadas, $|\theta_{1aire}| = |\theta_{2aire}|$, se resume en $(2/sf)\sin\theta = n\lambda$ (donde *sf* es la frecuencia espacial, θ el ángulo de incidencia de cualquiera de los haces de escritura respecto a la normal, *n* el orden de difracción y λ la longitud de onda de escritura). Se realizó el seguimiento en tiempo real de la creación de la red de difracción mediante la lectura del haz difractado de un láser de He-Ne (1103P de *UNIPHASE*, 4mW) que incidía sobre dicha red al ángulo de Bragg correspondiente a esa longitud de onda, 12.4° respecto a la normal a la muestra. La lectura del haz de He-Ne empleado para dicha monitorización se realizó en transmisión mediante el uso de un filtro interferencial (centrado en 514 nm y con 10nm de anchura) y un detector (D) (818-UV de *Newport*) colocados de nuevo en la posición angular para la que se verificaba la condición de Bragg para esa longitud de onda y fue adquirido de forma continua mediante un programa de *Labview* desarrollado en el laboratorio.

Las muestras no requirieron de ningún tipo de procesamiento químico después del proceso de grabado. Para el blanqueo (*bleaching*) del Rosa de Bengala sobrante tras dicho proceso, se radiaron las muestras con luz UV (durante 20 minutos con una lámpara *ULTRA-VITALUX*[®]), observándose una variación prácticamente inapreciable en la eficiencia de difracción (menor al 0.5%), a pesar de que el ángulo en que se observaba dicho máximo cambió ligeramente (en el caso de una muestra tipo GP0, el nuevo ángulo de Bragg, el correspondiente al máximo tras el proceso de curado, se desviaba respecto al original $\approx 0.003^\circ$).

Para determinar los principales parámetros holográficos asociados a los medios desarrollados, se midieron la eficiencia de las redes de difracción grabadas ($\eta = P_{-1}/P_0$, donde P_{-1} es la potencia difractada en el orden -1 del láser de He-Ne, y P_0 es la suma de las potencias de todos los órdenes de difracción del láser de He-Ne, incluido el transmitido) y la semi-anchura a media altura (HWHM, *Half Width at Half Maximum*, $\Delta\theta$) de la curva de selectividad angular, que representa la dependencia de la eficiencia de difracción con la variación angular respecto al ángulo para el que se verifica la condición de Bragg. Esta medida fue realizada con un teodolito (*LEICA T3000*) que, gracias a una lámina plano paralela colocada en movimiento solidario con la placa porta-muestras del montaje, permitía conocer la variación angular de la muestra asociada a la medida de eficiencia de difracción que se iba realizando (resolución mejor que 0.5arcsec). El parámetro de Klein-Cook

(Q), cuya definición se muestra en el **Apéndice VIII.2** y que determina si se trabaja en el régimen de Bragg o en el de Raman-Nath, el espesor efectivo (e_{eff}) y la modulación del índice de refracción (Δn) se obtuvieron a partir del ajuste de los datos experimentales a la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de fase y de volumen (**Apéndice VIII.2**).[III.11] Se aplicó este caso de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik debido a que los valores que se obtuvieron para Q (todas las muestras presentaban Q entre 100 y 700) permitían garantizar que se estaba trabajando en régimen de Bragg en todos los casos.[III.11] Para completar la caracterización, también se determinó la fotosensibilidad de los materiales. La fotosensibilidad (S), según una de las definiciones más usadas,[III.6,III.12] se calculó como el cociente entre la raíz cuadrada de la eficiencia de difracción y el producto de la energía de exposición (E), $E = I \times t$, siendo I la irradiancia de iluminación, medida en cada caso, y t el tiempo de exposición, y la visibilidad (V), $V = 2r^{1/2}/(1+r)$, donde r es la relación de intensidades, I_{obj}/I_{ref} , siendo I_{obj} , I_{ref} las intensidades del haz objeto y del haz de referencia, respectivamente; es decir, $S = \eta^{1/2}/E \times V$. [III.11] El valor del cociente de intensidades empleado en el estudio general de las propiedades holográficas, cuyos resultados se presentan en la **sección III.4.1**, fue $r = 0.52$. Por su parte, el cociente de intensidades empleado en el estudio de las propiedades holográficas de los materiales sol-gel preparados con diferentes matrices (preparadas con diferentes cantidades de TMOS en la disolución inicial), el presentado en el **sección III.4.3**, fue $r = 0.05$.

III.2.3. Determinación de la MTF.

La respuesta en frecuencias espaciales de un material es muy relevante ya que establece su resolución, definida como el máximo número de líneas/mm para las que se presenta una caída del 50% en la curva normalizada de la eficiencia y, por tanto, la posibilidad de ser utilizado en holografía artística (*display holography*), interferometría holográfica, como elemento óptico holográfico, etc. Las aplicaciones holográficas normalmente requieren que los medios empleados tengan un buen rango de “frecuencias de trabajo”. En el caso de trabajar con redes de difracción, esto se traduce en que resulta deseable que el material que se emplea como medio de registro presente una respuesta bastante plana de la eficiencia de difracción en función de la frecuencia espacial de los planos de Bragg grabados en un rango amplio de frecuencias espaciales de dichos planos (que la MTF sea plana en un rango amplio de frecuencias). En este sentido, el desarrollo de los fotopolímeros ha llevado a la obtención de medios con un buen rendimiento hasta los miles de líneas/mm,[III.13] lo que les convierte en medios muy adecuados para ser empleados en aplicaciones que van desde la interferometría hasta el almacenamiento holográfico de gran densidad de datos.

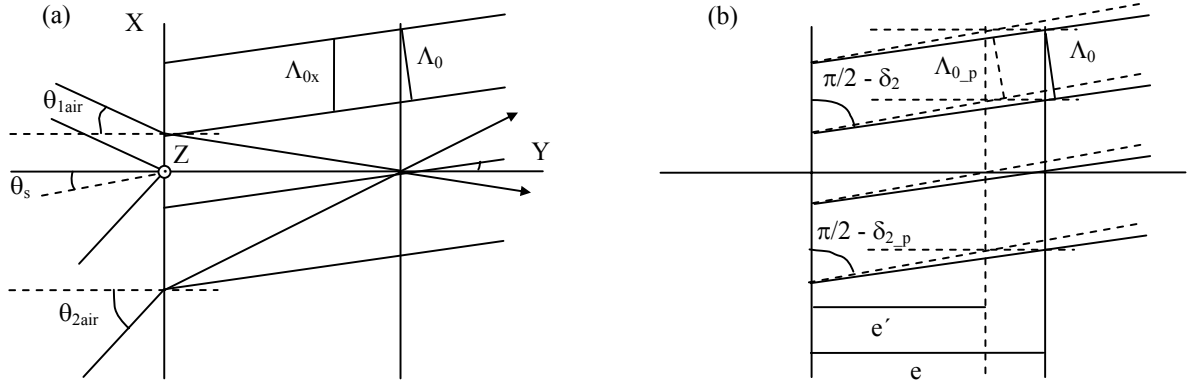


Figura III.4. Representación esquemática de la geometría involucrada en el proceso de registro de hologramas de transmisión de fase y de volumen, (a), y evolución de la geometría durante el proceso de encogimiento provocado por el procesado post-registro, (b).

La MTF es el módulo de la función de transferencia óptica, función que define o describe la respuesta de un sistema óptico en función de la frecuencia espacial. En el caso de la caracterización de los sistemas ópticos, al igual que en el caso de caracterizar materiales de registro clásicos, la MTF se suele determinar a través de los blancos de resolución (Test de *Foucault*), lo que permite, por ejemplo, estimar la resolución de una película fotográfica. En el caso de los medios de registro holográfico, se obtiene algo parecido con la curva de evolución de la eficiencia de difracción en función de la frecuencia espacial (l/mm) de los planos de Bragg grabados, tanto en redes de fase, como en el caso de hologramas de amplitud.[III.11,III.14-III.16] Por ello, para obtener dicha información se grabaron una serie de redes de difracción con distintas frecuencias espaciales y se fue midiendo la eficiencia de difracción para cada una de ellas. Es decir, para extraer la información correspondiente al efecto que el cambio de frecuencia espacial producía sobre la eficiencia de difracción de las redes grabadas en los materiales, se fijó la irradiancia, fue variándose la frecuencia de las redes y modificando la exposición hasta conseguir la máxima eficiencia de difracción para cada frecuencia. Para ello, el montaje empleado fue similar al descrito en la **sección III.2.2**, con la particularidad de que en este caso se fue cambiando el ángulo formado por los haces de escritura. Las redes de difracción grabadas tenían entre 210 y 2530 l/mm, lo que corresponde a ángulos entre los haces de escritura que variaban entre $|\theta_{1aire}| = |\theta_{2aire}| \approx 3.1^\circ$ y 36.7° , respectivamente. La geometría empleada para el registro de todos ellos fue con los planos de Bragg perpendiculares a la superficie por la que se incidía sobre la muestra, geometría no-inclinada (es decir, la bisectriz del ángulo formado por los haces de escritura siempre se mantuvo paralela a la normal a la muestra, $\theta_s = 0$ en **Figura III.4**). En este caso, por problemas experimentales a la hora de medir el haz difractado del láser de He-Ne en su correcto ángulo de Bragg, la medida de la eficiencia se realizó con los haces transmitido y difractado del láser de Ar^+ con el que se grabó, calculando la η de la

misma manera que se ha descrito en la **sección III.2.2**. El valor de r empleado para la determinación de la MTF fue $r = 0.2$.

III.2.4. Corrección del encogimiento.

Para estudiar el efecto de la pérdida de sintonía del ángulo para el que satisface la condición de Bragg por efecto de la iluminación UV, empleada para el blanqueado de las muestras después de realizar los registros holográficos, se llevó a cabo el registro de una serie de hologramas en geometría inclinada ($\theta_s \neq 0$ en la **Figura III.4**). El montaje empleado para tal fin fue similar al descrito en la **sección III.2.2**, salvo porque en este caso la manera de monitorizar el crecimiento de las redes de difracción grabadas, así como de calcular la eficiencia de la red resultante, fue a partir de los propios haces de escritura del láser de Ar^+ .

La otra diferencia consistió en que fue variándose el ángulo de inclinación de la bisectriz a los haces de escritura respecto a la normal a la muestra: θ_s estuvo comprendido en un rango de -20° a $+20^\circ$, aproximadamente (**Figura III.4**). La forma de proceder fue la siguiente: se realizó el registro, se sintonizó la lectura del Ar^+ al máximo de difracción (condición de Bragg) y, posteriormente, se irradió con luz UV. Al finalizar el proceso de blanqueado, volvió a moverse la muestra hasta conseguir recuperar el máximo de difracción. El valor empleado para la falta de sintonía angular, en cada caso, fue la diferencia angular entre las dos posiciones, anterior y posterior al procesado UV, en las que se observó el máximo de difracción. Para asegurar la máxima precisión posible en la medida angular, se empleó un teodolito y un espejo con movimiento solidario al porta-muestras, al igual que se hizo en las secciones anteriores.

III.2.5. Proceso de creación y almacenamiento de los hologramas: difusión y polimerización.

Para la determinación de los parámetros propios del proceso de creación de los hologramas grabados en un determinado material fotopolimerizable, resulta necesario realizar al menos dos tipos de medida: una para determinar la evolución de la eficiencia de difracción en el tiempo y otra, independiente, que permita obtener el coeficiente de difusión y/o el ritmo de polimerización. Se han realizado diferentes aproximaciones a este problema: 1) una de ellas es la de determinar el grado de polimerización mediante la medida del cambio de espesor de las películas preparadas y, aprovechando la contracción que usualmente se produce al pasar de un compuesto formado fundamentalmente por monómero al pasarse a tener las cadenas unidas formando su correspondiente polímero[III.17] (en nuestro caso este método no es aplicable pues al estar tratando

con un medio híbrido, el cambio de volumen producido por el paso de tener especies de naturaleza monomérica a especies poliméricas no se traduce en un cambio de espesor del medio, dada la existencia de una matriz rígida o con cierto grado de rigidez); 2) otra es observar la creación de los dobles enlaces correspondientes al polímero con espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR),[III.18] si bien, en nuestro caso, la existencia de dobles enlaces de los grupos glicidoxipropil no permite discernir la creación de nuevos dobles enlaces.

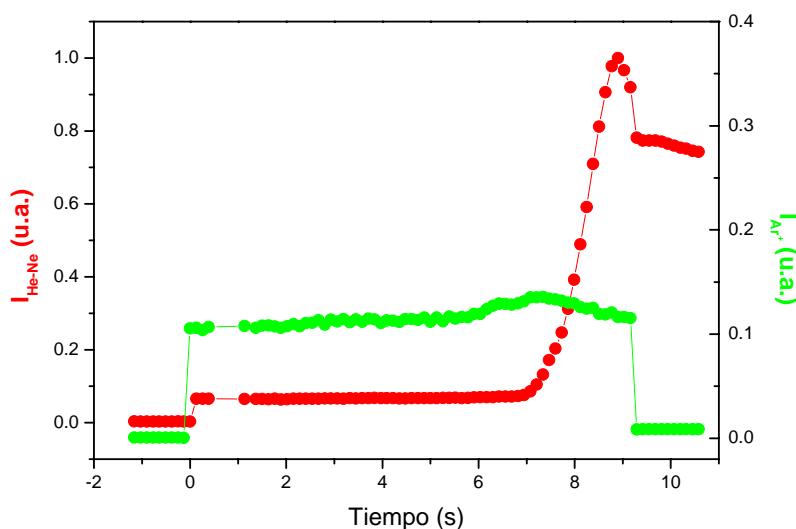


Figura III.5. Gráfica obtenida durante el proceso de grabación de una red de difracción. La señal del láser de He-Ne corresponde a la medida del orden -1 de difracción. La señal del láser de Ar^+ muestra el momento en que se abre y cierra el obturador para realizar el registro ($t = 0\text{s}$ y $t = 9\text{s}$, respectivamente).

Por lo tanto, se han intentado obtener de manera aproximada los valores de los parámetros asociados al proceso de formación de las redes de difracción de una manera más clásica. Esto ha sido llevado a cabo empleando las curvas de evolución de la eficiencia de difracción durante el proceso de creación de las redes (la **Figura III.5** muestra un ejemplo de las curvas típicas obtenidas durante el proceso de creación de las redes de difracción en los materiales sol-gel fotopolimerizables), los valores obtenidos de su análisis según la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de fase y de volumen y aplicando el modelo desarrollado por J. T. Sheridan *et al.*,[III.19,III.20] una modificación del desarrollado por G. Zhao *et al.* (**apéndice VIII.3**) que incluye efectos no-locales.[III.21]

III.2.6. Multiplexado angular.

Para concluir con el estudio del medio fotopolimérico desarrollado para ser empleado como medio de almacenamiento de hologramas de fase de volumen, se ha intentado evaluar su capacidad

de soportar un cierto número de hologramas multiplexados. Para ello, se han multiplexado angularmente una serie de hologramas: las ondas de escritura, la de referencia y la señal, eran ondas planas (láser de Ar^+ trabajando a 514 nm), y el mecanismo de cambio en la orientación consistía en ir variando el ángulo formado entre la normal a la muestra en el plano de las ondas señal y referencia (plano con z constante en la **Figura III.4**) y la bisectriz del ángulo formado por los haces de escritura. Es decir, mediante rotaciones alrededor del eje Z que corresponden, básicamente, a variaciones de θ_s (**Figura III.4**). Para determinar la posición angular tanto en el registro como en la lectura, se empleó un teodolito junto con un espejo de movimiento solidario con el porta-muestras. La irradiancia, los diferentes tiempos de exposición y los ángulos de inclinación se detallarán más tarde (**Sección III.5**). El número M ($M/\#$), que proporciona información sobre la capacidad de almacenamiento de un determinado material fue determinado para el material sol-gel bajo estudio siguiendo la ecuación:[III.6,III.12]

$$M/\# = \sum_{i=1}^N \sqrt{\eta_i} \quad (\text{Ec. III.1})$$

donde N es el número de hologramas angularmente multiplexados y η_i la eficiencia de difracción del i -ésimo holograma, medida como se describió en la **sección III.2.2** con ayuda del láser de He-Ne empleado para la monitorización del crecimiento de las redes.

III.3. Desarrollos teóricos

III.3.1. Teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de transmisión de fase y de volumen.

En el **apéndice VIII.2** es posible encontrar, de forma reducida, la introducción a la teoría de ondas acopladas de Kogelnik. Partiendo de las ecuaciones a las que se llegan allí o en cualquier otro manual de referencia, en esta sección van a incluirse las expresiones finales que han sido consideradas de mayor relevancia para el resto de la tesis.

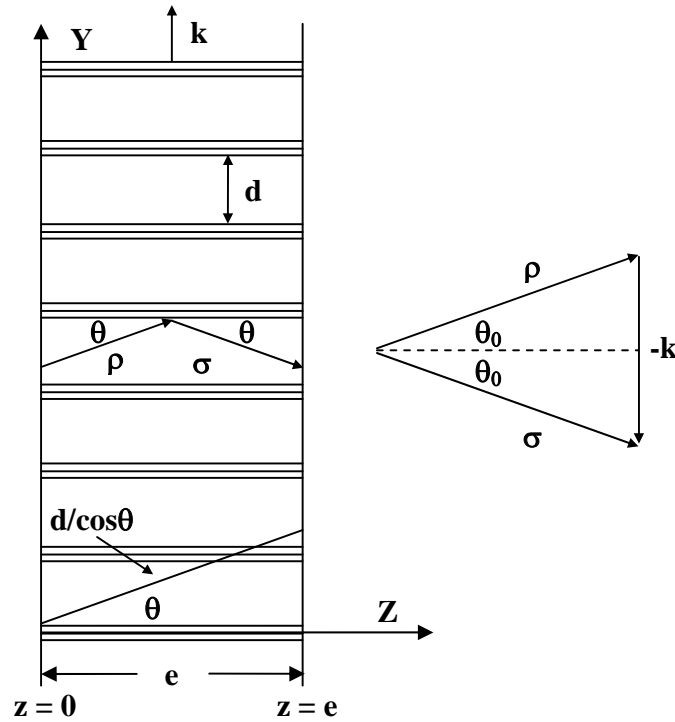


Figura III.6. Disposición geométrica empleada durante el desarrollo de las ecuaciones correspondientes a la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para el caso en que se trata con hologramas de transmisión grabados en geometría no inclinada.

De esta manera, e introduciendo las **ecuaciones VIII.13 y VIII.14** en la **ecuación VIII.9** (**apéndice VIII.2**), se obtendrá para la amplitud de la onda difractada por el holograma de espesor e que se muestra en la **Figura III.6** la siguiente expresión:

$$\tilde{S}(e) = -i \frac{e^{-i\xi} \operatorname{sen}(\xi^2 + v^2)^{1/2}}{(1 + \xi^2/v^2)^{1/2}} \quad (\text{Ec. III.2})$$

donde la definición de los parámetros ξ y v aparece en el **apéndice VIII.2**. Puesto que una de las primeras aproximaciones que se realizaron durante el desarrollo de esta teoría fue la de considerar amplitud unidad para la onda incidente en $z = 0$, la eficiencia del holograma será:

$$\eta = \left| \tilde{S}(e) \right|^2 / \left| \tilde{R}(0) \right|^2 = \left| \tilde{S}(e) \right|^2 \quad (\text{Ec. III.3})$$

donde \tilde{R} es la amplitud de la onda incidente. Si se considera que el ángulo de incidencia coincide exactamente con el ángulo de Bragg, en cuyo caso, $\delta = 0$ ($\delta = \theta - \theta_0$) y $\xi = 0$, la eficiencia será del 100% cuando $\text{sen } v = 1$, o bien:

$$v = \frac{\pi n_1 e}{\lambda_a \cos \theta_0} = \frac{\pi}{2} \quad (\text{Ec. III.4})$$

La **ec. III.4** puede reordenarse de manera que:

$$\frac{n_1 e}{\cos \theta_0} = \frac{\lambda_a}{2} \quad (\text{Ec. III.5})$$

expresión que relaciona la amplitud de modulación del índice de refracción del holograma grabado (n_1), su espesor, y la longitud de onda de la luz de lectura, en el vacío, λ_a , con el ángulo para el que se satisface la condición de Bragg.

En el **apéndice VIII.2** aparecen algunos resultados numéricos, producto del ajuste hecho con el programa de *Mathcad* desarrollado para tal efecto, correspondientes al caso de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik del que se tratará en lo sucesivo en esta tesis, es decir, en el caso de hologramas de transmisión de fase y de volumen.

III.3.2. Estudio del encogimiento.

Con el fin de poder evaluar la relevancia del problema del cambio dimensional (usualmente, encogimiento o *shrinkage*) que podría aparecer en el caso de las muestras sol-gel fotopolimerizables, resulta necesario comprobar que la matriz no sufre cambios dimensionales ni durante el proceso de grabado ni durante el posterior procesado con iluminación UV. Para realizar esta comprobación y, una vez observado que efectivamente se producía cierto encogimiento, se grabaron una serie de redes de difracción en geometría inclinada ($\theta_s \neq 0$ en **Figura III.4**) con distintos ángulos de inclinación y se analizaron.

Una variación en el espesor del medio de registro durante el proceso de blanqueado produce una variación en el ángulo para el que se satisface la condición de Bragg (en difracción, $2d \text{sen } \theta = n\lambda$). Para evaluar cuál es la variación de espesor, se empleó la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para redes de difracción en transmisión, de fase y de volumen.[III.11] Como puede observarse en la **Figura III.4(b)**, cuando se considera que el encogimiento sólo puede afectar a la dirección Y de la muestra (suposición razonable para el concepto de lámina delgada y dada la geometría empleada para depositar las muestras), y definiendo dicho encogimiento como $e'/e = s$, la

variación de espesor produce un cambio en la dirección del vector de la red, que es función de s (el vector de la red, perpendicular a los planos que la forman, pasaría de formar un ángulo δ_2 con la superficie de la muestra, $x = \text{cte.}$ en la **Figura III.4**, a formar un ángulo δ_{2_p}). Para conocer este cambio, hay que empezar por considerar los ángulos dentro del medio; las relaciones que se cumplen son las siguientes:

$$\theta_1(\theta_s) = \arcsin\left(\frac{\sin \theta_{1\text{air}}(\theta_s)}{n}\right) \quad \theta_2(\theta_s) = \arcsin\left(\frac{\sin \theta_{2\text{air}}(\theta_s)}{n}\right) \quad (\text{Ec. III.6})$$

$$\delta_1(\theta_s) = \frac{\theta_1(\theta_s) - \theta_2(\theta_s)}{2} \quad \delta_2(\theta_s) = \frac{\theta_1(\theta_s) + \theta_2(\theta_s)}{2} \quad (\text{Ec. III.7})$$

donde $\theta_{1\text{air}}$ y $\theta_{2\text{air}}$ son los ángulos formados por los haces de escritura 1 y 2 y la normal a la muestra, n es el índice de refracción del medio y θ_s es el ángulo de inclinación (ángulo formado por la bisectriz que forman los haces de escritura y la normal a la muestra). Siendo λ la longitud de onda de escritura en el medio ($\lambda = \lambda_0/n$, donde λ_0 es la longitud de onda de escritura en el aire), el periodo de la red grabada será:

$$\Lambda_0(\theta_s) = \frac{\lambda_0}{2|\sin[\delta_1(\theta_s)]|} \quad (\text{Ec. III. 8})$$

Como resultado, la condición de Bragg se satisfará, en el caso de incidir sobre el holograma con una longitud de onda λ_r (longitud de onda de la iluminación con la que se realiza la lectura), para el ángulo siguiente:

$$\theta_{0_Bragg_air}(\theta_s, \lambda_r) = \arcsin\left\{\sin\left[\delta_2(\theta_s) + \arcsin\left(\frac{\lambda_r}{2\Lambda_0(\theta_s)}\right)\right]\right\} \quad (\text{Ec. III. 9})$$

que es función del ángulo de inclinación definido por la geometría de grabado (θ_s) y de la longitud de onda de lectura (λ_r). Asumiendo que el encogimiento es debido exclusivamente a una variación del espesor de la muestra según la dirección del eje Y, la orientación de la red cambiará, cambiando, por tanto, el ángulo formado por el vector de la red y la superficie de la muestra; este cambio, que será función de la variación del espesor, s , y del ángulo de inclinación, θ_s (**Figura III.4**), vendrá dado por:

$$\delta_{2_p}(s, \theta_s) = \frac{\pi}{2} - \left\{ \arctan\left[\frac{\tan\left(\frac{\pi}{2} - \delta_2(\theta_s)\right)}{s}\right] \right\} \quad (\text{Ec. III. 10})$$

Esto produce una variación en el periodo de la red que pasa a ser:

$$\Lambda_{0_p}(s, \theta_s) = \Lambda_0(\theta_s) \left| \frac{\sin \left[\frac{\pi}{2} - \delta_{2_p}(s, \theta_s) \right]}{\sin \left[\frac{\pi}{2} - \delta_2(s, \theta_s) \right]} \right| \quad (\text{Ec. III. 11})$$

Por tanto, el nuevo ángulo para el cual se satisfará la condición de Bragg será:

$$\theta_{\text{Bragg_p}}(s, n, \theta_s) = \arcsin \left\{ \sin \left[\delta_{2_p}(s, \theta_s) + \arcsin \left(\frac{\lambda_r}{2\Lambda_{0_p}(s, \theta_s)n} \right) \right] \right\} \quad (\text{Ec. III. 12})$$

en el medio. En consecuencia, en el aire:

$$\theta_{\text{Bragg_air_p}}(s, \theta_s, n) = \arcsin \{ n \sin[\theta_{\text{Bragg_p}}(s, \theta_s, n)] \} \quad (\text{Ec. III. 13})$$

Finalmente, la corrección angular que hay que realizar para satisfacer la nueva condición de Bragg, producida por efecto de una variación en el espesor, se obtendrá de la siguiente expresión:

$$\Delta\theta_{\text{Bragg}} = \theta_{\text{Bragg_air_p}} - \theta_{0_Bragg_air} \quad (\text{Ec. III.14})$$

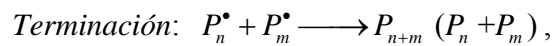
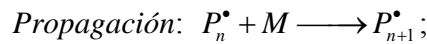
III.3.3. Modelo para describir la formación y almacenamiento de los hologramas.

Los sistemas fotopolimerizables han adquirido una gran importancia en las aplicaciones holográficas como medios de registro de hologramas de fase y de volumen, por sus elevadas eficiencias de difracción y las pocas pérdidas (baja absorción) que presentan estos medios auto-revelables.[III.6,III.7,III.13,III.22,III.23] La manera en que almacenan la información, como se verá más tarde, se puede describir a partir de las reacciones involucradas.[III.7,III.24-III.26] En general, ésta es almacenada como explica el modelo de W. S. Colburn y K. A. Haines.[III.2] Es decir, en forma de cambios en el índice de refracción producidos por la fotopolimerización del monómero que se encuentra en la zona iluminada del patrón de iluminación, patrón que transporta la información, y del que difunde desde las regiones oscuras debido al gradiente de concentración de dicha especie. Se han realizado distintas aproximaciones basadas en un mecanismo de difusión (a partir de una ecuación de difusión estándar) para explicar la formación de hologramas, en los sistemas fotopoliméricos, a partir de los primeros estudios realizados con los fotopolímeros de *DuPont*®,[III.2,III.27] y se han obtenido resultados consistentes para la interpretación de las observaciones experimentales,[III.28-III.31] a pesar de no resultar muy satisfactoria la obtención de información sobre la física contenida en la dinámica de formación de los hologramas.[III.32]

Después de esto, básicamente han sido dos las propuestas más relevantes en lo referido al mejor entendimiento del mecanismo de formación y almacenamiento de los hologramas en los medios fotopolimerizables: la desarrollada por G. Zhao *et al.*[III.21] y la desarrollada por J. T. Sheridan *et al.*[III.19,III.20] El modelo desarrollado por G. Zhao *et al.* se basa en que la amplitud

de la red de primer orden se ve afectada también por la formación de redes de órdenes superiores, debido a las no-linealidades que se producen durante el proceso de formación de franjas que es fruto de los procesos de difusión y polimerización del monómero, a pesar de que la teoría de ondas acopladas de Kogelnik[III.11] muestre que las propiedades de difracción de un holograma de fase y de volumen vienen determinadas, esencialmente, por la red de primer orden en el ángulo de Bragg, sin contemplar órdenes superiores.[III.33,III.34] Por ello, en este caso, en el del modelo desarrollado por G. Zhao *et al.*, al igual que ocurre con el modelo de J. T. Sheridan *et al.*, será necesario considerar la formación de armónicos para describir la red grabada. Además, se tiene en cuenta el efecto que producen sobre el proceso de creación de las redes tanto la relación entre el ritmo de difusión del monómero a través de la matriz y el ritmo de su polimerización (a partir del parámetro R que quedará definido más adelante), como el ritmo de decaimiento de los coeficientes de difusión (α).

G. Zhao *et al.* presentan un método semianalítico para resolver la ecuación de difusión resultante de someter al medio fotopolimerizable a una exposición según un patrón de iluminación sinusoidal. El método permite obtener, de forma sencilla y para ciertos valores de R y α , la amplitud relativa de las distintas redes. Partiendo de un sistema fotopolimerizable seco típico formado, inicialmente, por monómeros, una matriz soporte polimérica y un sistema de fotoiniciación de la polimerización, la polimerización de los monómeros se inicia cuando éstos son expuestos a cierta iluminación, de manera que el porcentaje de monómero polimerizado aumenta con la exposición siguiendo la secuencia que se muestra a continuación:[III.35,III.36]



donde I es el complejo iniciador (fotoiniciador en este caso), $h\nu$ es la energía del fotón incidente, R^\bullet es un radical, P^\bullet representa la unión de monómeros y P_n representa una cadena polimérica. Así establecen los pasos del proceso como: iniciación, propagación (que incluye la difusión) y terminación. En su trabajo, asimismo, se muestra que sólo los dos primeros armónicos de la serie que define la población de polímero son necesarios para describir el proceso de formación de los hologramas en todos los casos de importancia práctica.

Por su parte, J. T. Sheridan *et al.* presentan otra manera de aproximarse al estudio de la difusión del monómero a través de la matriz y de su polimerización durante el proceso de registro holográfico. En este caso, los pasos del proceso y las ecuaciones que describen la creación y el almacenamiento de los hologramas, es decir, la dinámica de evolución del monómero y del polímero, son similares a las desarrolladas por G. Zhao *et al.*, salvo porque se incluye un nuevo

parámetro: σ . Mientras que el modelo de G. Zhao *et al.* considera que la transformación del monómero en polímero se produce localmente, es decir, en cada punto espacial en la que hay monómero se puede generar el polímero, J. T. Sheridan *et al.* consideran que el entorno local de un centro de monómero puede aportar al germen de polimerización en otra coordenada espacial, por lo que la evolución del proceso puede ser no local. En definitiva el aporte de monómero puede producirse desde un radio de acción determinado que viene dado por el parámetro σ . La inclusión de este parámetro adicional permite, además de tener en consideración el ritmo de decrecimiento del coeficiente de difusión (a través de α) y la relación entre los ritmos de difusión y polimerización (a través de R), considerar cómo le afectan los procesos no-locales al mecanismo de formación de los hologramas (a través de σ).

Tras revisar de manera breve las ecuaciones fundamentales asociadas con el modelo desarrollado por G. Zhao *et al.* (**apéndice VIII.3**) y las correspondientes al modelo desarrollado por J. T. Sheridan *et al.* (**apéndice VIII.4**), serán las más relevantes de este último las aparezcan resumidas a continuación.

III.3.3.1. Modelo de difusión de J. T. Sheridan *et al.*

En el **apéndice VIII.3** se ha presentado un modelo empleado para explicar la formación y el almacenamiento de hologramas en materiales fotopolimerizables, el desarrollado por G. Zhao *et al.*, basado en la difusión del monómero a través de la matriz soporte y en su polimerización, ambas fotoinducidas.[III.2] Asimismo, en el **apéndice VIII.4** se presentan las principales suposiciones realizadas por parte de J. T. Sheridan *et al.* para el desarrollo de su modelo de formación y el almacenamiento de hologramas en materiales fotopolimerizables. Una vez revisadas las ecuaciones correspondientes a ambos desarrollos, y teniendo en cuenta que el que va a emplearse durante esta tesis es el de J. T. Sheridan *et al.* (**apéndice VIII.4**), a continuación se recogen las expresiones que se han considerado más relevantes de este último modelo.

De lo obtenido en el **apéndice VIII.4**, se puede extraer que la concentración de monómero en un medio fotopolimerizable se puede escribir de la siguiente manera (como una expansión en cuatro armónicos):

$$u(x, t) = \sum_{i=0}^{M=3} u_i(t) \cos(ikx) \quad (\text{Ec. III. 15})$$

La constante de difusión del monómero a través de la matriz será:

$$D(x, t) = \sum_{i=0}^{M=3} D_i(t) \cos(ikx) \quad (\text{Ec. III. 16})$$

Cuando estas expansiones son sustituidas en la **ecuación VIII.53** (**apéndice VIII.4**), se obtiene la siguiente serie de ecuaciones acopladas de primer orden para la concentración de monómero:

$$\frac{du_0(\xi)}{d\xi} = -u_0(\xi) - \frac{V}{2}u_1(\xi) \quad (\text{Ec. III 17.a})$$

$$\begin{aligned} \frac{du_1(\xi)}{d\xi} = & -Ve^{\frac{-k^2\sigma}{2}}u_0(\xi) - \left[e^{\frac{-k^2\sigma}{2}} + Re^{-\alpha\sigma} \cosh(\alpha V\xi) \right] u_1(\xi) \\ & - \left[\frac{V}{2}e^{\frac{-k^2\sigma}{2}} - Re^{-\alpha\sigma} \sinh(\alpha V\xi) \right] u_2(\xi) \end{aligned} \quad (\text{Ec. III. 17b})$$

$$\begin{aligned} \frac{du_2(\xi)}{d\xi} = & - \left\{ e^{\frac{-(2k)^2\sigma}{2}} + 4Re^{-\alpha\sigma} \cosh(\alpha V\xi) \right\} u_2(\xi) \\ & + \left\{ \frac{V}{2}e^{\frac{-(2k)^2\sigma}{2}} - Re^{-\alpha\sigma} \sinh(\alpha V\xi) \right\} u_1(\xi) \\ & - \left\{ \frac{V}{2}e^{\frac{-(2k)^2\sigma}{2}} - 3Re^{-\alpha\sigma} \sinh(\alpha V\xi) \right\} u_3(\xi) \end{aligned} \quad (\text{Ec. III. 17c})$$

$$\begin{aligned} \frac{du_3(\xi)}{d\xi} = & - \left\{ e^{\frac{-(3k)^2\sigma}{2}} + 9Re^{-\alpha\sigma} \cosh(\alpha V\xi) \right\} u_3(\xi) \\ & + \left\{ \frac{V}{2}e^{\frac{-(3k)^2\sigma}{2}} - 3Re^{-\alpha\sigma} \sinh(\alpha V\xi) \right\} u_2(\xi) \end{aligned} \quad (\text{Ec. III. 17d})$$

donde u_0 , u_1 , u_2 y u_3 son los cuatro primeros armónicos de la serie que describe la población de monómero, σ es la variancia no-local y α es una constante que caracteriza el ritmo de decrecimiento de los coeficientes de difusión, como se mostraba en las **ecuaciones VIII.31 y VIII.32** del **apéndice VIII.3** (mirar la referencia [III.21]). Por su parte, $R = Dk^2/F_0$ es la relación entre el ritmo de difusión y el de polimerización y $\xi = F_0 t = \kappa I_0 t$ es el tiempo de iluminación, t , multiplicado por κ veces la irradiancia.

La concentración resultante de monómero polimerizado, después de un tiempo de exposición de t segundos, viene dada por una versión modificada de la expresión que empleaban G. Zhao *et al.*, es decir, de la **ecuación VIII.53** del **apéndice VIII.4**, [III.19]

$$N(x, t) = \int_0^t \int_{-\infty}^{+\infty} R(x - x') F(x', t'') u(x', t'') dx' dt'' \quad (\text{Ec. III.18})$$

dando las siguientes componentes armónicas para la descripción de la población de especies poliméricas:

$$N_0(\xi) = \int_0^\xi [u_0(\xi'') + (V/2)u_1(\xi'')] d\xi'' \quad (\text{Ec. III. 19a})$$

$$N_1(\xi) = e^{\frac{-k^2\sigma}{2}} \int_0^\xi [Vu_0(\xi'') + u_1(\xi'') + (V/2)u_2(\xi'')] d\xi'' \quad (\text{Ec. III. 19b})$$

$$N_2(\xi) = e^{\frac{-(2k)^2\sigma}{2}} \int_0^\xi [(V/2)u_1(\xi'') + u_2(\xi'') + (V/2)u_3(\xi'')] d\xi'' \quad (\text{Ec. III. 19c})$$

$$N_3(\xi) = e^{\frac{-(3k)^2\sigma}{2}} \int_0^\xi [(V/2)u_2(\xi'') + u_3(\xi'')] d\xi'' \quad (\text{Ec. III. 19d})$$

Por último, asumen que la modulación del índice de refracción inducida durante el registro está relacionada de una forma aproximadamente lineal con la concentración de monómero polimerizado. Por tanto, cada uno de los términos mostrados anteriormente se corresponde con el cambio de amplitud de una componente, con una determinada frecuencia espacial, del patrón de franjas grabado en el volumen del material:

$$n(x, \xi) = n_{av} + C \sum_{i=0}^{M=3} N_i(\xi) \cos(ikx) \quad (\text{Ec. III. 20})$$

donde n_{av} es el valor promedio del índice de refracción del medio de registro. Es decir, la modulación del índice de refracción quedará:

$$\Delta n(x, \xi) \approx C \cdot N, \text{ con } N = \sum_{i=0}^{M=3} N_i(\xi) \cos(ikx)$$

No obstante, y al igual que en el caso del modelo desarrollado por G. Zhao *et al.*, si

- 1) se considera que se está trabajando en el régimen de Bragg (que es el caso en el que nos encontramos, dado los valores experimentales de Q obtenidos), y
- 2) se tiene en cuenta que, experimentalmente, nunca se ha observado más de un orden de difracción, habiendo demostrado los hologramas grabados, por tanto, el comportamiento de una red cosenoidal $[n(x, \xi) = n_{av} + \Delta n(\xi) \cos kx]$,

puede asumirse que, aunque los armónicos de orden superior de la concentración de polímero aporten, es correcta la aproximación a primer orden $[\Delta n(\xi) \approx C N_1(\xi)]$. Además, si se pretende comparar y/o emplear resultados obtenidos con la teoría de ondas acopladas de Kogelnik, esta aproximación a primer orden es la más correcta que puede realizarse.

Conviene señalar que $\sigma = 0$ corresponde con el caso local y que los valores de la variancia, σ , en general, corresponden al cuadrado de una longitud dentro de la red. De esta manera, una variancia $\sigma = 1/64$ corresponde, en el material en el que se ha grabado la red, a una escala de

“longitud de respuesta” (es decir, a estar considerando los vecinos que distan de la molécula de monómero considerada) de $1/8$ del periodo de la red e indica el rango de longitudes en el que los efectos de un punto son relevantes.[III.19]

III.4. Resultados y discusión.

III.4.1. Caracterización general: comportamiento holográfico de los materiales fotopolimerizables sol-gel tipo GPO.

En la **Tabla III.1** se muestran los parámetros holográficos más relevantes medidos y calculados (teoría de ondas acopladas de Kogelnik) tras el registro de una red de difracción en el material compuesto por una matriz sol-gel porosa, obtenida a partir de GPTMS (0% molar de TMOS en la disolución inicial), por la mezcla de monómeros, AA/BAA, y por el sistema fotoiniciador, RB/TEA (muestra GP0). La frecuencia espacial (sf) de las redes grabadas fue de 676 l/mm. El valor máximo de eficiencia de difracción ($\eta \approx 93\%$) se alcanzó para un valor de exposición de $E = 300 \text{ mJ/cm}^2$ (14s de iluminación con una irradiancia de 21.5 mW/cm^2). Conocida la selectividad angular, $\Delta\theta$ (**Figura III.7**), y aplicando el formalismo de Kogelnik para hologramas de transmisión de fase y de volumen (**sección III.3.1**),[III.11] se obtuvieron la amplitud de modulación del índice de refracción ($\Delta n \approx 10^{-3}$) y el espesor efectivo de la red ($e_{\text{eff}} \approx 250 \mu\text{m}$).

Tabla III.1. Valores de los principales parámetros holográficos que presentan las diferentes aproximaciones de materiales holográficos fotopolimerizables sol-gel a los que se hace referencia en el texto.

Ref. ^[composición]	sf (lp/mm)	$e_{\text{eff}}^{[a]} - e$ (μm)	η (%)	$\Delta n^{[a]}$	E (mJ/cm ²)	S (cm ² /mJ)	$\Delta\theta$ (°)
[III.37] ^[b]	676	249 – 350	93	1.0×10^{-3}	300	3.4×10^{-3}	0.097
[III.3] ^[c]	56	2000 – 2500	93	1.1×10^{-4}	3000	3.2×10^{-4}	0.145
[III.5] ^[d]	676	177 – 1000	27	6.0×10^{-4}	840	6.5×10^{-4}	0.150

^[a] Calculado a partir de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik

^[b] GPTMS+AA/BAA+RB/TEA, tipo GP0 (sensible al VIS)

^[c] TMOS+MMA+IRG-651 (sensible al UV)

^[d] TMOS+POEA+RB/2-DBAE (sensible al VIS)

Para poder comparar el medio holográfico sol-gel basado en AA/BAA con el primer material sol-gel fotopolimerizable desarrollado,[III.1,III.3] se han empleado para aquel los datos resultantes de haber grabado una red de difracción, empleando como ondas de registro dos haces planos coherentes, de 351.1 nm, procedentes de un láser de Ar⁺ trabajando en régimen monomodo. Se empleó un haz láser de He-Ne (632.8 nm) para realizar la continua monitorización del proceso de registro: para ello, se hizo la medida en tiempo real de la irradiancia difractada durante todo el proceso. La **Figura III.8** muestra la eficiencia de difracción (definida en la sección III.2.2., p.11) para redes grabadas a una frecuencia baja (56 líneas l/mm), **Figuras III.8a y b**, y a una alta (1400 l/mm), **Figuras III.8c y d**. El valor máximo de eficiencia, $\eta \approx 93\%$, fue alcanzado en el caso en

que se grabó una red de 56 l/mm y confirma el carácter de fase y el comportamiento Bragg de la red para una longitud de onda de 632.8 nm.

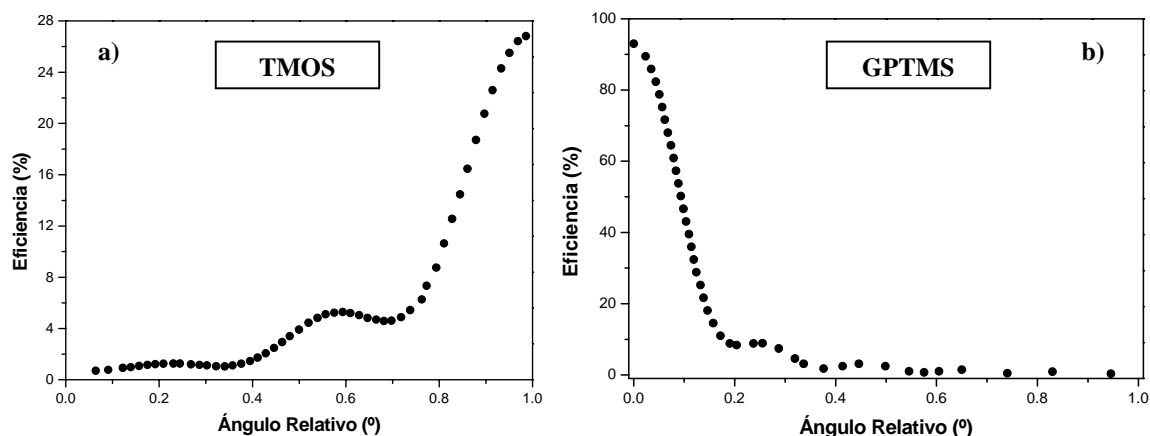


Figura III.7. Representación gráfica de la curva de selectividad angular (eficiencia de difracción o irradiancia difractada como función de la variación angular respecto al ángulo para el que se satisface la condición de Bragg) de las muestras de a) TMOS+POEA+RB/2-DBAE con un 27% de eficiencia de difracción máxima y b) GPTMS+AA/BAA+RB/TEA con un 93% de eficiencia de difracción máxima.

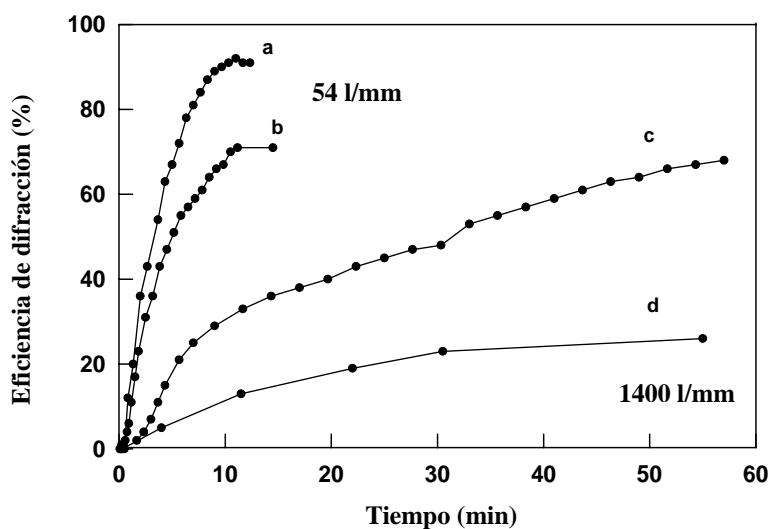


Figura III.8. Eficiencia de difracción de las redes grabadas en un ORMOCER basado en MMA con: 1) 54 l/mm (a) $P_{AR}^+ = 4.8 \text{ mW/cm}^2$, $E_{He-Ne} = 1.5 \text{ J/cm}^2$; b) $P_{AR}^+ = 5.6 \text{ mW/cm}^2$, $E_{He-Ne} = 0.65 \text{ J/cm}^2$; c) $P_{AR}^+ = 1.2 \text{ mW/cm}^2$, $E_{He-Ne} = 5.5 \text{ J/cm}^2$ y 2) 1400 l/mm (d) $P_{AR}^+ = 0.75 \text{ mW/cm}^2$, $E_{He-Ne} = 1 \text{ J/cm}^2$.

Para determinar los parámetros típicos en la caracterización de materiales holográficos, se ha empleado la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para la difracción de ondas planas por redes de fase de volumen (sección III.3.1). [III.11] De esta manera, se obtuvieron espesores efectivos, e_{eff} , de hasta 2 mm, amplitudes de modulación del índice de refracción, Δn , de hasta 1.1×10^{-4} y

valores del parámetro de Klein-Cook, Q , entorno a 1.3×10^3 , para redes con alta frecuencia espacial y entorno a 30 en el caso de las redes con baja frecuencia espacial. Si bien la eficiencia alcanzada era elevada (93%), este valor se obtuvo para exposiciones elevadas ($E \approx 3 \text{ J/cm}^2$), siendo baja, por tanto, la fotosensibilidad del material ($S \approx 3.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{mJ}$).[III.1,III.3,III.4]

En el caso del primer medio sensible al visible desarrollado por nuestro grupo,[III.5] el valor máximo de la eficiencia de difracción fue alcanzado para una exposición de 840 mJ/cm^2 (88 s a una irradiancia de 9.5 mW/cm^2) (Tabla III.1). En esta tabla se muestran la selectividad angular ($\Delta\theta$), que se obtuvo de la curva mostrada en la Figura III.7a, Δn y e_{eff} , que fueron calculados a partir de la eficiencia de difracción y la selectividad angular usando la teoría de ondas acopladas de Kogelnik (sección III.3.1),[III.11] y S . Puede observarse que, en comparación con las primeras muestras sol-gel desarrolladas para grabar en visible (TMOS+POEA+RB/2-DBAE), el rendimiento del ORMOCER compuesto por GPTMS+AA/BAA+RB/TEA fue claramente superior.[III.37] Una posible explicación para este hecho, además de que pueda estar relacionado con una mejora en la compatibilidad entre el complejo fotoiniciador y el monómero (o mezcla de monómeros) empleados, puede encontrarse en que, en cada caso, el monómero (o mezcla de monómeros) se encuentra rodeado/s por diferentes entornos; es decir, en cada caso, la superficie de los poros varía. Los grupos glicidoxipropil provenientes del GPTMS parecen favorecer en gran medida la difusión del AA/BAA, mientras que el POEA tenía mayor dificultad para difundirse a través de los poros de la sílice, libres de grupos orgánicos, resultantes de la hidrólisis/condensación del TMOS. Todos los parámetros que podrían conformar la figura de mérito del material como medio de registro (η , Δn , E , S y $\Delta\theta$) obtenidos para el GPTMS+AA/BAA+RB/TEA son considerablemente superiores a los obtenidos para el TMOS+POEA+RB/2-DBAE, como resultado de la diferente composición de los poros y la afinidad de esta con el/los monómero/s a polimerizar (Tabla III.1).[III.4,III.5]

Asimismo, en la Figura III.7 puede apreciarse como las muestras basadas en POEA, pese a haber soportado procesos de secado más cuidadosos (tardaban más tiempo en secar que las basadas en AA/BAA y, por ello, se trató de mantenerlas más aisladas frente a vibraciones externas), presentaban un valor mínimo de eficiencia de difracción anterior al primer batido (al segundo pico de la curva) algo superior al que se obtuvo en el caso de las muestras basadas en AA/BAA ($\approx 17\%$ del máximo en el caso de las muestras basadas en POEA frente al $\approx 9\%$ que presentan las basadas en AA/BAA, Figura III.7). Esta observación puede ser achacada, más que al hecho de que las muestras basadas en POEA presenten un mayor tamaño de grano,[III.9] a que la dispersión de la luz sea mayor en el caso de dichas muestras por causa de las tensiones que se crean en las muestras durante el secado y la posible aparición de pequeñas grietas. El TMOS, durante su proceso de hidrólisis/condensación, padece una mayor contracción (mayor pérdida de volumen) que el

GPTMS, lo que hace que las tensiones en las muestras y, por tanto, la dispersión de luz que estas producen, sean más importantes en las muestras basadas en TMOS (es decir, las basadas en POEA) que en las basadas en GPTMS (AA/BAA).

Tabla III.2. Valores de la frecuencia espacial (sf) de la red grabada, el espesor efectivo (d_{ef}) y el real (d) de las muestras, la eficiencia de difracción (η), la amplitud de modulación del índice de refracción (Δn), la exposición (E), la fotosensibilidad (S) y la semi-anchura a media altura de la curva de selectividad angular ($\Delta\theta$) para la muestra holográfica sol-gel GP0 presentadas en este trabajo y para algunos ejemplos significativos de materiales fotopolimerizables con la misma naturaleza. La composición de las muestras se presenta debajo de la tabla.

Ref. ^[composición]	sf (lp/mm)	$d_{ef}^{[a]} - d$ (μm)	η (%)	$\Delta n^{[a]}$	E (mJ/cm ²)	S (cm ² /mJ)	$\Delta\theta$ (°)
[III.37] ^[b]	676	250 – 350	93	1.0×10^{-3}	300	3.40×10^{-3}	0.097
[III.38] ^[c]	1000	90 – 210	95	2.3×10^{-3}	1300	0.75×10^{-3}	0.170
[III.39] ^[d]	1400	516 – 1500	98	0.3×10^{-3}	160	0.62×10^{-3}	0.021
[III.40] ^[e]	100	941 – 950	10	1.3×10^{-3}	230	4.30×10^{-3}	0.570
[III.40] ^[e]	100	(-) – 950	10	1.3×10^{-3}	1500	0.21×10^{-3}	(-)
[III.40] ^[f]	1100	(-) – 260	-	4.5×10^{-3}	720	(-)	(-)
[III.8] ^[g]	1000	24 – 35	70	5.5×10^{-3}	5	0.17	0.690
		44 – 85	50	2.5×10^{-3}	5	0.14	0.690
[III.35] ^[h]	1124	(-) – 100	80	2.5×10^{-3}	200	4.50×10^{-3}	(-)
[III.41] ^[i]	1500	174 – 1000	35	6.0×10^{-3}	900	0.66×10^{-3}	0.064

^[a] Calculados a partir de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik

^[b] Películas de AA/BAA con RB y TEA preparadas por Sol-Gel (GP0).

^[c] Sistema polimérico basado en la composición de monómeros N-Vinil Carbazol – Isobornil acrilato.

^[d] Material vítreo nano-poroso con fotopolímero disperso dentro de sus poros.

^[e] Monolitos de POEA y titanoceno preparados por Sol-Gel.

^[f] Películas de POEA y titanoceno preparadas por Sol-Gel.

^[g] AA y Azul de Metileno en una matriz de Polivinil Alcohol.

^[h] AA y Eosina amarillenta en una matriz de Polivinil Alcohol.

^[i] Fenantrenoquinona en una matriz de Polimetil metacrilato.

En la **Tabla III.2** se muestran los parámetros holográficos principales de algunos de los más importantes trabajos publicados hasta la fecha basados en fotopolímeros clásicos, vidrios nanoporosos infiltrados con fotopolímero y otros materiales sol-gel para el registro holográfico. [III.8, III.35, III.38-III.41] De entre ellos, el material presentado por M. G. Schnoes *et al.* [III.39] (un material vítreo nano-poroso con fotopolímero disperso dentro de sus poros) y el presentado por P. Cheben *et al.* [III.40] (un material sol-gel basado en POEA como monómero a polimerizar y con un complejo fotoiniciador monocomponente) son los más parecidos al desarrollado por nuestro grupo, ya que el material que actúa como soporte en ambos casos es una matriz de sílice (Vycor[®] y sol-gel, respectivamente). En el trabajo de M. G. Schnoes *et al.* se

presentaba una excelente selectividad angular ($\Delta\theta \approx 0.021^\circ$), si bien la S del material era bastante baja (necesitaban exposiciones de $\approx 160 \text{ mJ/cm}^2$ para alcanzar valores de eficiencia de difracción del 1%). Esta baja S puede ser atribuida a una cierta dificultad para la difusión del monómero a través de la nano-porosidad del sustrato de Vycor[®]. En efecto, recientemente han sido publicados distintos ejemplos en los que resultaban necesarias exposiciones elevadas debido a que los sistemas fotopolimerizables tenían un ritmo lento de difusión del monómero desde las zonas oscuras a las brillantes del patrón de interferencia.[III.38] Como se acaba de explicar, los materiales fotopolimerizables sol-gel tienen la capacidad de favorecer la difusión del monómero mediante el control tanto del tamaño como de las propiedades químicas de los poros de la matriz, lo que justifica el aumento de la S de los materiales de esta naturaleza. El compuesto holográfico sol-gel presentado recientemente por P. Cheben *et al.* ha mostrado, de hecho, un incremento en la fotosensibilidad comparado con el de M. G. Schnoes *et al.*, además de valores mejorados en algunos de los otros parámetros holográficos de interés (Δn y S).

La nueva formulación desarrollada en este trabajo de tesis (GPTMS+AA/BAA+RB/TEA), supone una notable mejora en la fotosensibilidad así como en la eficiencia de difracción, la modulación del índice de refracción y la selectividad angular, respecto a los presentados hasta la fecha para otras películas gruesas sol-gel fotopolimerizables de $\approx 250 \text{ }\mu\text{m}$. La modulación del índice alcanzada en estas películas es mayor que la mostrada por las de GPTMS+AA/BAA+RB/TEA, si bien para exposiciones también mayores. La comparación de las fotosensibilidades no es posible ya que no se han publicado los valores de la eficiencia de difracción. Si comparamos con las muestras más gruesas presentadas por P. Cheben *et al.*, mientras que la eficiencia de difracción mostrada por las muestras GPTMS+AA/BAA+RB/TEA está en el mismo rango que la medida para las basadas en POEA (mirar **Tabla III.2** y la referencia [III.40]), su modulación del índice es mayor, siendo la exposición muy similar (230 mJ/cm^2 para las de P. Cheben *et al.* y 300 mJ/cm^2 para las basadas en AA/BAA, **Tabla III.2**). El mayor valor de contraste en el índice de refracción que ha sido obtenido con las muestras basadas en AA/BAA es aún más notable si se tiene en cuenta que el índice de refracción del polímero resultante de la fotopolimerización de la mezcla AA/BAA es menor que el resultante de la del POEA (1.46 y 1.52, respectivamente), y que los complejos fotoiniciadores multicomponente suelen ser menos efectivos que los monocomponentes.[III.38] Puede añadirse que la alta selectividad angular del medio GPTMS+AA/BAA+RB/TEA lo convierte en mucho más adecuado para soportar gran cantidad de hologramas de volumen angularmente multiplexados que los encontrados en la literatura, y a pesar de tener menor espesor.

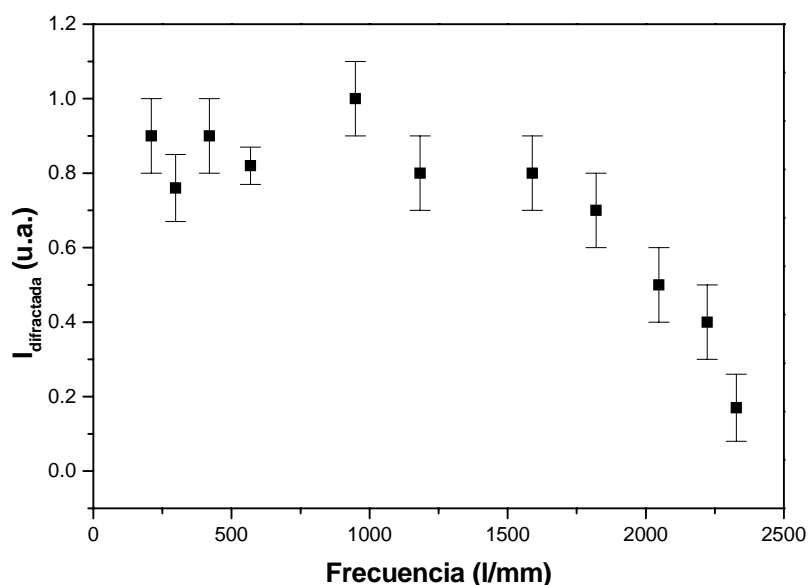


Figura III.9. Evolución de la eficiencia de difracción de las redes grabadas en el material sol-gel fotopolimerizable basado en AA/BAA como función de la frecuencia espacial de las mismas normalizada a la máxima obtenida (representación de la Función de Transferencia de Modulación, MTF).

A fin de evaluar por completo las capacidades de las muestras tipo GP0 como medio de almacenamiento de información, determinó su MTF (**sección III.2.3**). Se obtuvo una respuesta bastante plana (**Figura III.9**) hasta una frecuencia espacial del orden de unas 2000 l/mm (caída hasta el 40% de eficiencia entre 2000 y 2250 l/mm) que, si bien está por debajo de algunos de los que se presentan en el resumen encontrado en [III.13], está en el mismo orden que otros fotopolímeros (de hecho, con mayor rango que, por ejemplo, en [III.42]), lo que refleja que el material sol-gel holográfico desarrollado tiene buen comportamiento trabajando, sobre todo, en geometría de transmisión (la geometría se refiere al proceso de lectura).

III.4.2. Corrección del encogimiento (*Shrinkage*).

A pesar de lo prometedor de los resultados presentados en el apartado anterior, el material holográfico denominado GP0 (el preparado a partir de GPTMS como único precursor sol-gel), presenta una disminución de espesor o contracción (*shrinkage*) del 1.3% de su espesor inicial, debida al procesado post-registro con luz UV (procesado realizado con el fin de eliminar el sensibilizante y el monómero sobrantes, proceso de blanqueado o *bleaching*), lo que producía una notable falta de sintonía angular respecto a la condición de Bragg ($\approx 0.25^\circ$ para un registro según un ángulo de inclinación $\theta_s \approx 20^\circ$) a pesar de no observarse ninguna atenuación apreciable en la eficiencia máxima de difracción. Esta desviación angular, finalmente, degrada la fidelidad de recuperación de los datos grabados durante el proceso de lectura y, por tanto, limita la capacidad de almacenamiento de los materiales que la padecen.[III.6,III.37]

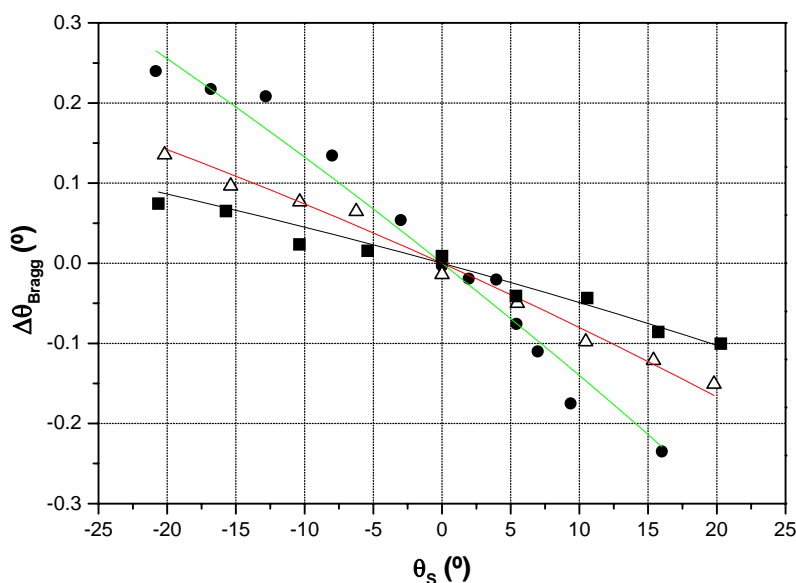


Figura III.10. Evolución de los datos experimentales de la falta de sintonía respecto a la condición de Bragg (símbolos) y mejor ajuste al modelo desarrollado en la **sección III.3.2** (líneas) como función del ángulo de inclinación de los haces de escritura (θ_s) para muestras tipo GP0, GP10, y GP20 (círculos y línea verde, triángulos y línea roja y cuadrados y línea negra, respectivamente).

Según se muestra en el apartado anterior, las muestras cuya matriz estaba preparada a partir de GPTMS (que, como se verá más tarde, fueron las que presentaron los mejores valores de los parámetros holográficos de mayor interés), presentaban asimismo una gran estabilidad temporal en cuanto a la eficiencia de difracción (disminución de un 0.5% de la eficiencia en 6 meses). Sin embargo, una vez realizado el procesado UV posterior al registro, se observa un desplazamiento en el ángulo para el que se satisfacía la condición de Bragg. Empleando el desarrollo teórico de la **sección III.3.2**, y ajustando los valores experimentales a la curva teórica siguiendo el criterio de mínima variancia (**Figura III.10**), se obtuvo como resultado que el desplazamiento angular correspondía a un valor de $s = 0.987 \pm 0.006$; es decir, a una contracción en el espesor del material de un $1.3\% \pm 0.6\%$ de su espesor inicial (**Tablas III.3**), por encima del 0.5% considerado el límite superior establecido como contracción permitida en el caso del empleo de los fotopolímeros en aplicaciones de memorias holográficas. [III.6]. Este valor tan elevado de contracción, que puede ser atribuido a una cierta densificación producida en la matriz como resultado de la exposición a iluminación UV, [III.43] está por encima del 0.5% definido como límite superior para la viabilidad comercial de un medio de registro holográfico para el almacenamiento masivo de información (si bien esta densificación puede producir un cambio leve del índice de refracción de la muestra, de manera homogénea, no haber observado un cambio relevante en la eficiencia de difracción del holograma y sí una desviación en el ángulo para el que se satisface la condición de Bragg, ha hecho

que sea considerado como efecto de la iluminación UV sólo el cambio en el espesor de la muestra).[III.6,III.44]

Tabla III.3a. Valores promediados de los parámetros holográficos más relevantes (eficiencia, modulación del índice, selectividad angular y sensibilidad), y de la visibilidad (V) empleada para el registro, como función del contenido en TMOS de la disolución inicial. También se muestra la exposición media a la que se sometieron las muestras para alcanzar los valores de los parámetros indicados.

Muestra	η (%)	Δn	$\Delta\theta$ (°)	V (± 0.01)	E (mJ/cm ²)	S (cm ² /mJ)
GP0	78 \pm 8	$8.7 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-5}$	0.098 ± 0.005	0.77	230 \pm 20	$5.0 \times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-4}$
GP10	68 \pm 4	$12 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$	0.126 ± 0.005	0.75	230 \pm 40	$4.8 \times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-4}$
GP20	62 \pm 7	$8 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$	0.109 ± 0.005	0.74	240 \pm 60	$4.4 \times 10^{-3} \pm 7 \times 10^{-4}$
GP30	52 \pm 2	$8 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$	0.13 ± 0.02	0.76	220 \pm 40	$4.3 \times 10^{-3} \pm 9 \times 10^{-4}$
GP40	42 \pm 4	$8 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-4}$	0.14 ± 0.03	0.59	290 \pm 70	$3.8 \times 10^{-3} \pm 9 \times 10^{-4}$
GP50	25 \pm 8	$4.4 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-5}$	0.11 ± 0.01	0.69	250 \pm 40	$2.88 \times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-5}$

Tabla III.3b. Valores promediados del espesor, e_m , y del encogimiento (s , para $E = 220 \pm 40$ mJ/cm²) como función del contenido en TMOS de la disolución inicial.

Muestra	e_m (μ m)	s (e'/e)
GP0	250 \pm 10	0.987 \pm 0.006
GP10	150 \pm 20	0.993 \pm 0.004
GP20	230 \pm 10	0.996 \pm 0.004
GP30	190 \pm 30	-
GP40	210 \pm 40	-
GP50	230 \pm 40	-

La solución que se le ha dado a este problema es la de emplear una matriz con mayor grado de entrecruzamiento (*crosslinking*) con el fin de reducir los cambios dimensionales.[III.37,III.39] Por esta razón, se pasó a preparar este nuevo tipo de muestra basadas en AA/BAA. En particular, se aumentó el grado de entrecruzamiento de la red de sílice empleada como soporte mediante la introducción de distintas cantidades de TMOS en el estado de solución inicial (se variaron las relaciones molares TMOS/GPTMS) con la idea de disminuir la cantidad de grupos orgánicos (grupos glicidoxipropil) que, finalmente, quedaban enlazados a los silanoles de la superficie de los poros de la matriz. En este contexto, se prepararon muestras con diferentes relaciones molares TMOS/GPTMS y se estudiaron sus propiedades. Como puede observarse en la **Tabla III.3b**, las muestras tipo GP20 (20% molar de TMOS en la disolución inicial) presentan una considerable

reducción en la contracción post-registro, alcanzando un valor final de $s = 0.996 \pm 0.004$; es decir, una contracción en el espesor del material de un $0.4\% \pm 0.4\%$ de su espesor inicial.[III.45]

Las muestras tipo GP0, las obtenidas mediante el uso exclusivo de GPTMS como precursor, cuya matriz había sido inicialmente escogida con la idea de que los grupos orgánicos favorecieran la difusión del monómero a través de la matriz,[III.46] demostraron contar con unas propiedades holográficas bastante notables (sección III.4.1). Sin embargo, al haber modificado la matriz soporte empleada en la preparación de las muestras fotopolimerizables, resulta indispensable estudiar la evolución de los parámetros holográficos del material como función de la matriz empleada, con la idea de poder establecer un cierto criterio que permitiera escoger la matriz más adecuada para cada aplicación.

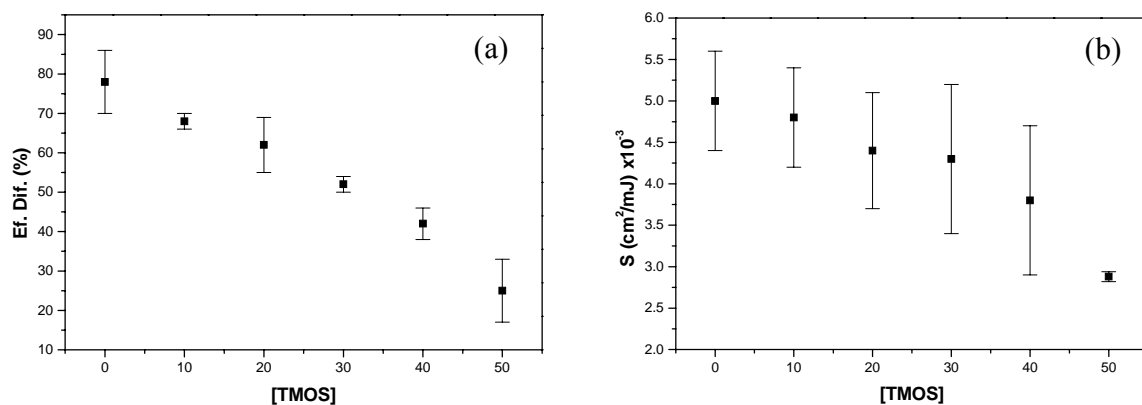
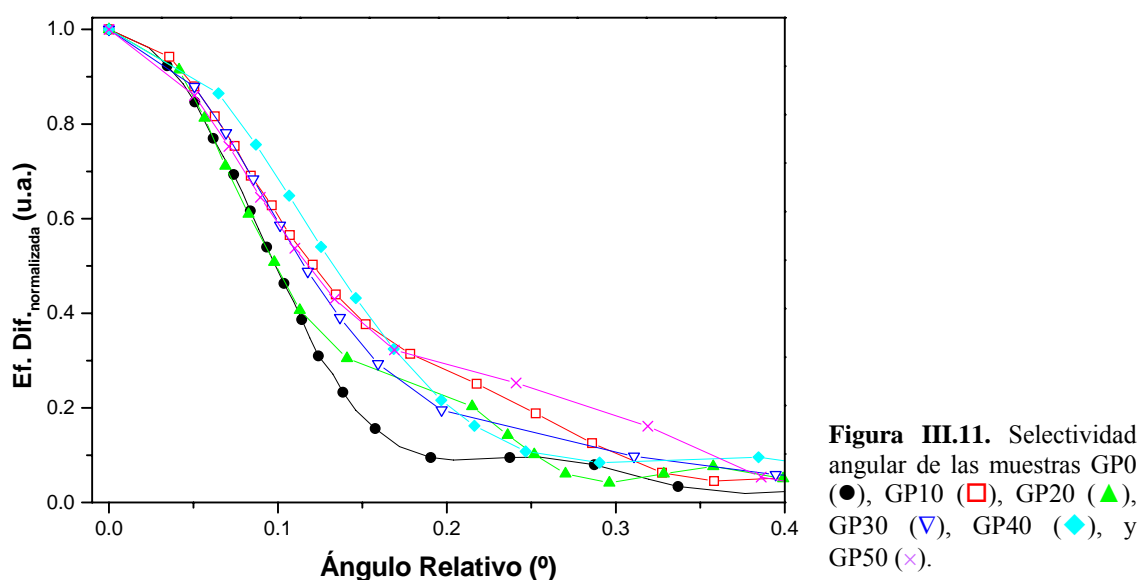


Figura III.12. Evolución de (a) la eficiencia de difracción y, (b) la fotosensibilidad con el contenido en TMOS en el estado inicial de disolución.

III.4.3. Caracterización holográfica como función del porcentaje de TMOS.

A fin de determinar la combinación de prestaciones más adecuada, se estudio, por tanto, la evolución de los parámetros holográficos como función de la matriz empleada. En la **Tabla III.3** se muestran los parámetros holográficos más relevantes para un conjunto de muestras en las que el contenido inicial de TMOS fue variado. Como puede observarse, no se aprecian diferencias sustanciales en $\Delta\theta$ y Δn (**Figura III.11**), si bien sí que parece claro que la muestras experimentaban una cierta disminución de prestaciones como medio de registro al aumentar el contenido en TMOS (**Figura III.12**) y que la mejor $\Delta\theta$ fue obtenida para las muestras preparadas a partir de GPTMS puro, GP0, que presentaban un HWHF menor que 0.1° .

En cuanto a la evolución del valor mínimo de eficiencia de difracción anterior al primer al primer batido, al segundo pico de la curva, (**Figura III.11**) no es posible extraer una conclusión determinada. Pese a que, a priori, la inclusión de mayor cantidad de TMOS debería hacer este cada vez mayor, por la peor dilución de los monómeros en TMOS que en GPTMS (lo que debería favorecer la formación de centros dispersores, cúmulos de monómero “no disuelto”) y porque el TMOS tiene una mayor pérdida de volumen, en general, durante su secado, hecho que debería hacer aumentar la luz dispersada fuera del primer orden de difracción por la presencia de unas redes de ruido más notables debidas a las grietas (**Figura III.13**), esta tendencia no se observa. Esto puede deberse a que las muestras no siguieron todas el mismo proceso de secado y, al no existir un control adecuado durante el mismo, no pueden compararse los resultados.

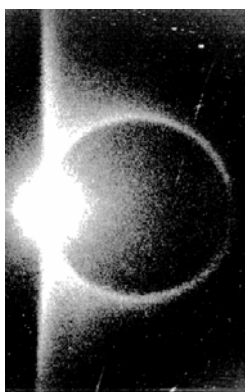


Figura III.13. Fotografía de una red de ruido de las que aparecen típicamente en los fotopolímeros: este es el aspecto que tiene la luz difractada por una red de difracción cuando hay presencia de una red de ruido.[III.47]

III.4.4. Control de la sintonización angular respecto a la condición de Bragg.

Un análisis cuidadoso del modelo geométrico desarrollado (**sección III.3.2**) revela que una modificación de la capacidad de modulación del índice de refracción de las muestras también permitiría compensar la desviación angular respecto al ángulo para el que se verifica la condición de Bragg debida a la contracción post-registro.

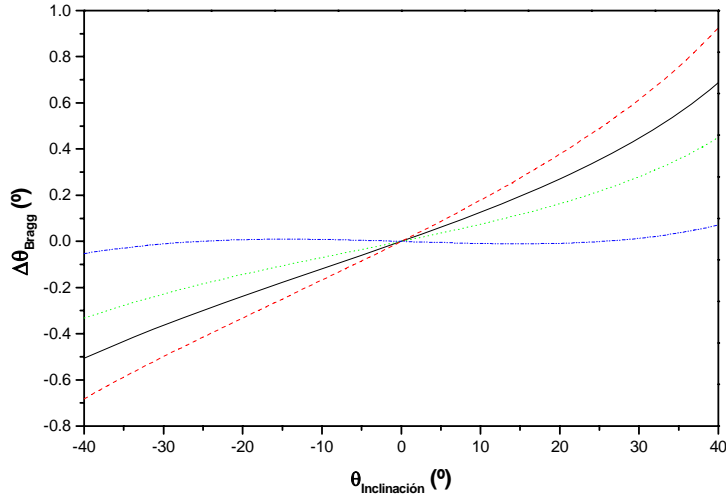


Figura III.14. Evolución de la falta de sintonía angular respecto a la condición de Bragg como función de la inclinación del ángulo de registro ($\theta_{\text{Inclinación}} \equiv \theta_s$), para muestras tipo GP0, asumiendo una modulación del índice de refracción $\Delta n = 0.019$: línea negra continua ($s = 0$), línea roja segmentada ($s = 1.005$), línea verde punteada ($s = 0.995$), línea azul tipo segmento-punto-punto ($s = 0.987$).

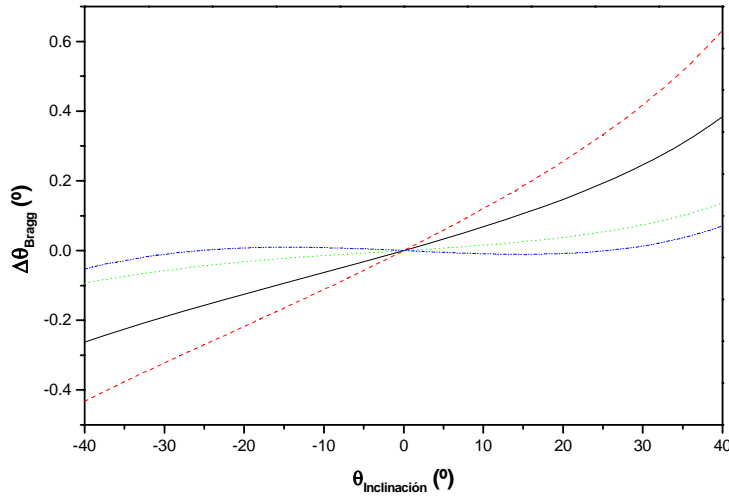


Figura III.15. Evolución de la falta de sintonía angular respecto a la condición de Bragg como función de la inclinación del ángulo de registro ($\theta_{\text{Inclinación}} \equiv \theta_s$), para muestras tipo GP10, asumiendo una modulación del índice de refracción $\Delta n = 0.0105$: línea negra continua ($s = 0$), línea roja segmentada ($s = 1.005$), línea verde punteada ($s = 0.995$), línea azul tipo segmento-punto-punto ($s = 0.993$).

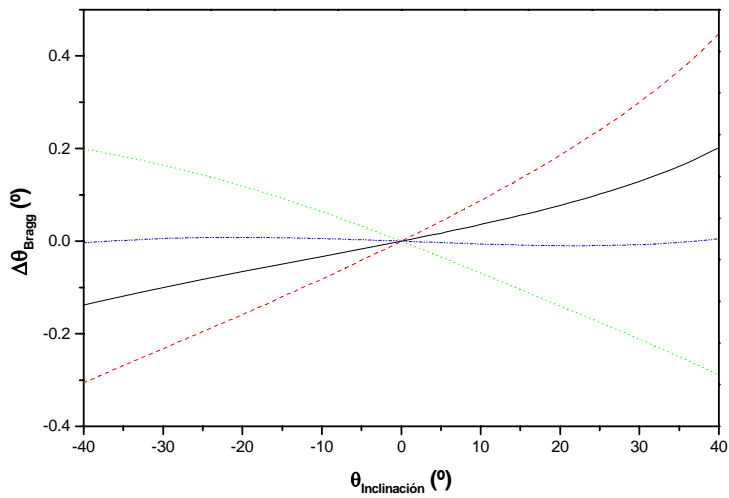


Figura III.16. Evolución de la falta de sintonía angular respecto a la condición de Bragg como función de la inclinación del ángulo de registro ($\theta_{\text{Inclinación}} \equiv \theta_s$), para muestras tipo GP20, asumiendo una modulación del índice de refracción $\Delta n = 0.006$: línea negra continua ($s = 0$), línea roja segmentada ($s = 1.005$), línea verde punteada ($s = 0.990$), línea azul tipo segmento-punto-punto ($s = 0.996$).

Las **Figuras III.14, III.15 y III.16** muestran la evolución de la desviación angular respecto a la condición de Bragg como función de la inclinación del ángulo de registro, θ_s , para las muestras GP0, GP10 y GP20, respectivamente, y para distintos valores del parámetro de encogimiento, s . Puede observarse que amplitudes de modulación del índice de refracción de 0.019, 0.0105 y 0.006, respectivamente, permitirían que las muestras no presentaran la falta de sintonía respecto al ángulo de Bragg que el encogimiento inherente de sus matrices produciría (1.3%, 0.7% y 0.4%, respectivamente), en un rango angular amplio de inclinación en el registro de unos 60°. Este resultado teórico sugiere que la desviación angular respecto al ángulo para el que se verifica la condición de Bragg se puede sintonizar de dos maneras: 1) una vez fijada la matriz que se va a utilizar (con su correspondiente encogimiento como producto de la iluminación UV), habría que seleccionar la mezcla fotosensible con la capacidad de modulación del índice adecuada o, 2) conociendo la capacidad máxima de modulación del índice de refracción de una mezcla fotosensible, podría escogerse la matriz sol-gel, con un encogimiento conocido, a fin de evitar una desintonización respecto al ángulo de Bragg no deseada (en caso de que, realmente, no fuera deseada) en el rango angular de inclinación de interés.

III.4.5. Proceso de formación y almacenamiento de las redes de difracción.

La determinación de los parámetros que describen el proceso de creación de las redes de difracción grabadas en el material sol-gel fotopolimerizable desarrollado como medio de almacenamiento holográfico (proceso compuesto por la fotopolimerización de la mezcla de monómeros AA/BAA y por la difusión de dicha mezcla a través de los poros de la matriz de sílice empleada como soporte en el material híbrido orgánico-inorgánico), se ha llevado a cabo mediante el análisis de los datos experimentales de la curva de evolución de la eficiencia de difracción de la red con la exposición (un ejemplo de este tipo de curvas sería la **Figura III.5**) según el modelo descrito en la **sección III.3.3.1** (extensión al modelo de difusión de G. Zhao *et al.*[**III.21**] realizada por John T. Sheridan *et al.*[**III.19,III.20**]). El proceso de ajuste a dicho modelo fue aplicado a todas las muestras cuya curva de crecimiento de la eficiencia de difracción había sido medida, de manera que se tendrán, como resultado del ajuste, los parámetros que describen el proceso de creación de las redes de difracción para las muestras tipo GP0, las tipo GP10, las tipo GP20 y las tipo GP30 con unas eficiencias máximas medias del 78%, del 68%, del 62% y del 52%, respectivamente, cuyas particularidades experimentales (los parámetros holográficos más relevantes medidos y aquellos obtenidos de la aplicación de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik[**III.11**] a dichas medidas) se recogen en las **Tablas III.3**.

Para caracterizar el proceso de formación de las redes de difracción en el material sol-gel de almacenamiento holográfico, la forma de proceder ha sido la que se describe de manera detallada en el **apéndice VIII.5**. En él, tras empezar resolviendo de manera numérica las ecuaciones que fueron obtenidas en la **sección III.3.3.1** (las **ecuaciones III.17a-d** para describir la concentración de monómero y las **ecuaciones III.19a-d** para hacerlo con la población de monómero polimerizado), posteriormente, se compara lo obtenido teóricamente con la curva de crecimiento de la eficiencia de difracción experimental adquirida durante el registro de dicha red. La forma de presentarlo en dicha sección ha sido la siguiente: se ha empleado el caso de las muestras tipo GP0, con una eficiencia máxima media del 78%, para explicar detalladamente el procedimiento de análisis seguido.

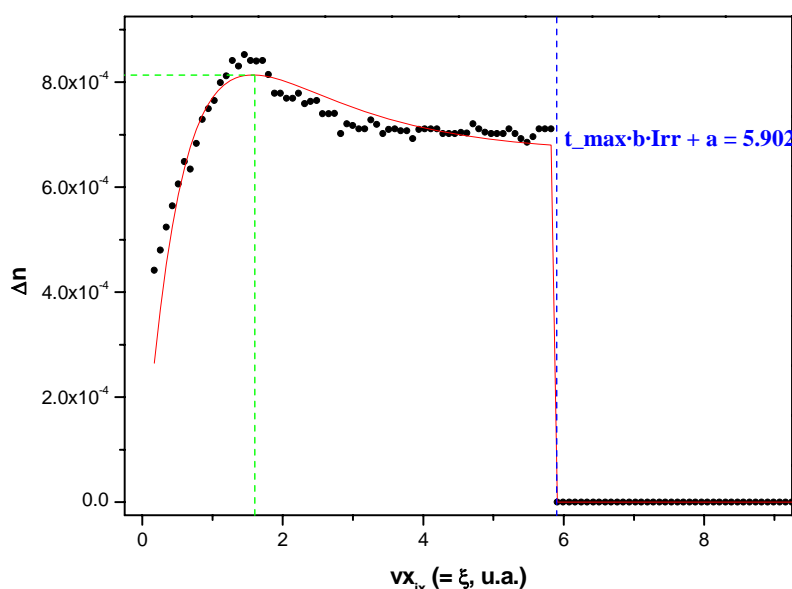


Figura III.17. Representación gráfica de la variación del índice de refracción (teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de fase y de volumen) correspondiente a la finalización del proceso de optimización (con los mismos valores para $\Delta\xi_f$, R_f , κ_f , α_f , Cs_f y σ_f resultantes del proceso de optimización mostrado en el **apéndice VIII.5**), en la que se presenta el ajuste teórico (línea roja) a los datos experimentales (puntos negros), realizado a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media.

En esta sección, se comparan los resultados obtenidos para ese tipo de muestras con los obtenidos para el resto de los tipos de muestras, con el fin de extraer alguna conclusión sobre el efecto que puede tener el ir variando la matriz soporte del medio de registro sobre los parámetros que describen el proceso de registro y almacenamiento de la información en el medio en cuestión. Por tanto, después de atender a la descripción detallada del análisis del proceso de formación y almacenamiento de las redes según el modelo de J. T. Sheridan *et al.* (**apéndice VIII.5**), a continuación se recogen los ajustes obtenidos para algunos de los casos experimentales y las

evoluciones del coeficiente de difusión, D_a , y del parámetro σ , coeficiente de no-localidad, como función del contenido en TMOS.

III.4.5.1. Evolución del proceso de creación de las redes al emplear muestras preparadas con diferentes matrices.

Una vez realizado el ejercicio de explicar paso a paso el proceso seguido para analizar las curvas de eficiencia obtenidas experimentalmente con el modelo desarrollado por J. T. Sheridan *et al.* para el caso de una muestra tipo GP0 (con GPTMS como único precursor), con un 78% de eficiencia de difracción máxima media, cuyo resultados aparecen recogidos en la **Figura III.17** y en la **Tabla III.4**, en esta sección se van a mostrar y comparar los resultados obtenidos al aplicarle este mismo proceso a una serie de muestras tipo GP10, GP20 y GP30, con eficiencias máximas medias del 68, el 62 y el 52%, respectivamente (el resto de parámetros experimentales relacionados con estas muestras aparecen en la **Tablas III.3**). Para evitar escribir los resultados parciales correspondientes a repetir todo el proceso de ajuste para cada tipo de muestra, sólo se van a presentar en esta sección las curvas correspondientes a la solución gráfica asociada a la finalización del proceso de optimización en cada caso (**Figuras III.18, III.19 y III.20**), así como una tabla con los valores de los principales parámetros resultantes de dicho proceso (**Tabla III.4**). Asimismo, se mostrará la evolución de dichos parámetros de ajuste con el contenido inicial en TMOS, en aquellos casos en que ha parecido posible extraer alguna conclusión (**Figuras III.21 y III.22**).

Tabla III.4. Principales valores relacionados con la modelización del proceso de registro y almacenamiento holográfico de las muestras sol-gel fotopolimerizables con distintas matrices (los valores de V y de η son experimentales, y el resto son el resultado del análisis según el modelo de J. T. Sheridan *et al.* de los datos experimentales de crecimiento de la red en cada caso).

Muestra	Cs^1	a^2	$b^3 (\kappa)$	$c (R)$	D_a^4	α	σ^5	ERR ⁶
GP0	2.58×10^{-5}	-1.95	1.3×10^{-2}	0.3937	0.01	0.0	0.01	5.3×10^{-4}
GP10	4.16×10^{-5}	-0.300	0.61×10^{-2}	0.32	0.0018	0.2	0.0116	1.1×10^{-4}
GP20	2.53×10^{-5}	-0.128	0.6×10^{-2}	0.5363	0.0040	0.0	0.0120	1.2×10^{-4}
GP30	2.85×10^{-5}	-0.300	1.4×10^{-2}	0.32	0.0034	0.061	0.0120	5.0×10^{-5}

¹ $[Cs]$ = inversa de la población de monómero o polímero (es decir, $[U_0]^{-1}$, **apéndice VIII.3**);

² $a \equiv \text{off-set}$;

³ $[\kappa] \equiv (\text{cm}^2 \text{mW}^{-1} \text{s}^{-1})$;

⁴ $[D_a] = \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$;

⁵ $[\sigma] = \mu\text{m}^2$;

⁶ Error cuadrático medio correspondiente al mejor ajuste (determinado como se ha mostrado en la sección anterior).

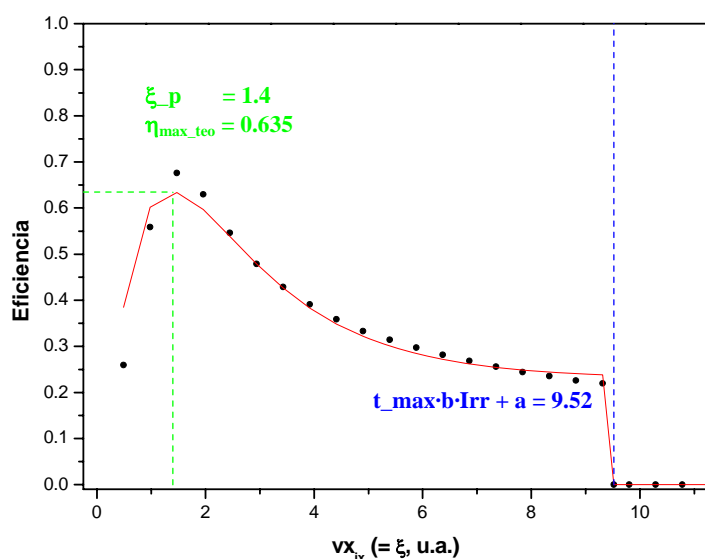


Figura III.18. Solución gráfica correspondiente a la finalización del proceso de optimización (con los valores listados en la **Tabla III.4** para $\Delta\xi_f, R_f, \kappa_f, \alpha_f, Cs_f, \sigma_f$), en la que presenta el ajuste teórico (línea roja) a los datos experimentales (puntos negros), realizado a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP10 con un 68% de eficiencia de difracción máxima media.

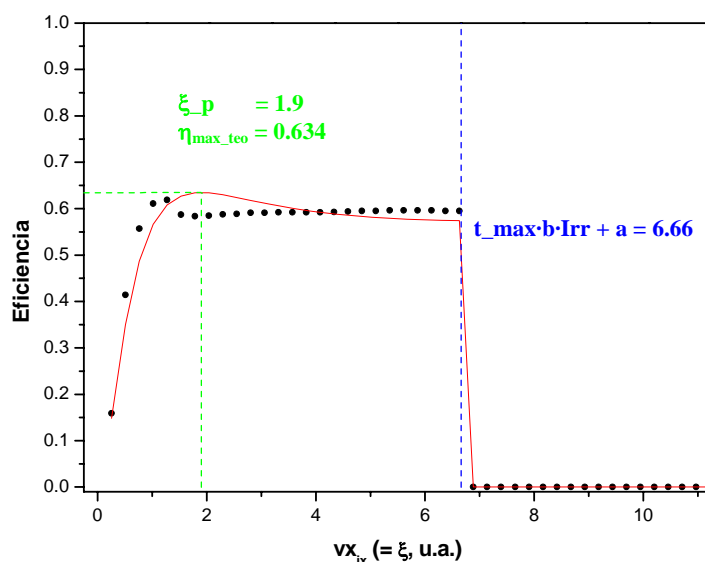


Figura III.19. Solución gráfica correspondiente a la finalización del proceso de optimización (con los valores listados en la **Tabla III.4** para $\Delta\xi_f, R_f, \kappa_f, \alpha_f, Cs_f, \sigma_f$), en la que presenta el ajuste teórico (línea roja) a los datos experimentales (puntos negros), realizado a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP20 con un 62% de eficiencia de difracción máxima media.

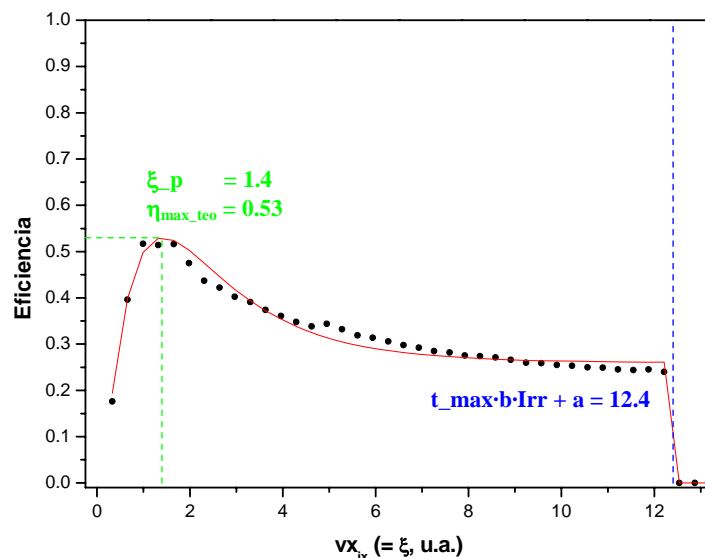


Figura III.20. Solución gráfica correspondiente a la finalización del proceso de optimización (con los valores listados en la **Tabla III.4** para $\Delta\xi_f, R_f, \kappa_f, \alpha_f, Cs_f, \sigma_f$), en la que presenta el ajuste teórico (línea roja) a los datos experimentales (puntos negros), realizado a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP30 con un 52% de eficiencia de difracción máxima media.

Analizadas las curvas correspondientes a la solución gráfica que muestra cómo quedan los ajustes de los datos experimentales al modelo desarrollado por J. T. Sheridan *et al.* para las muestras tipo GP10, GP20 y GP30, con eficiencias máximas medias del 68, el 62 y el 52%, respectivamente (**Figuras III.18, III.19 y III.20**), después de haberse completado el proceso de optimización de los parámetros de ajuste (proceso idéntico al seguido con la muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media, mostrado en la sección anterior), se puede observar que los ajustes son, en general, razonablemente buenos, si bien el aspecto del ajuste correspondiente a la muestra tipo GP20 indica que es el caso menos favorable (mirar columna de errores de la **Tabla III.4**). Por su parte, en la **Tabla III.4** se recogen los valores de los principales parámetros resultantes del proceso de optimización aplicado a todos estos tipos de muestras.

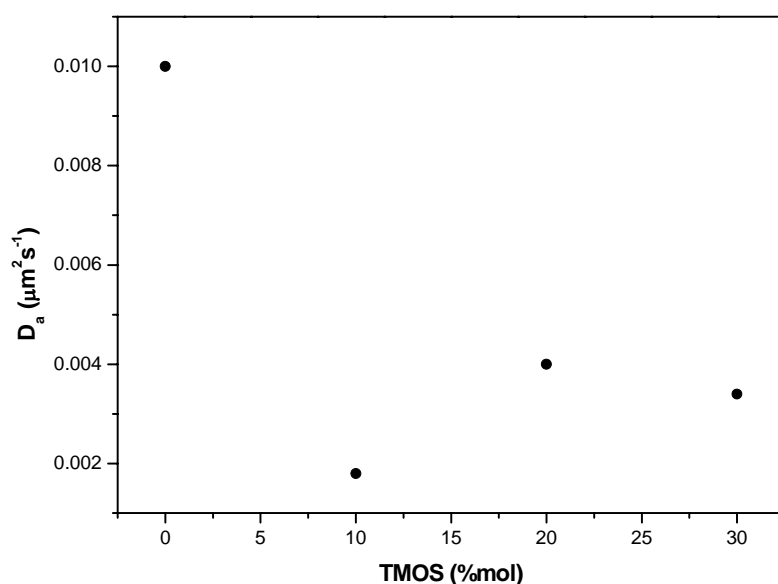


Figura III.21. Evolución del coeficiente de difusión, D_a , como función del contenido inicial de TMOS.

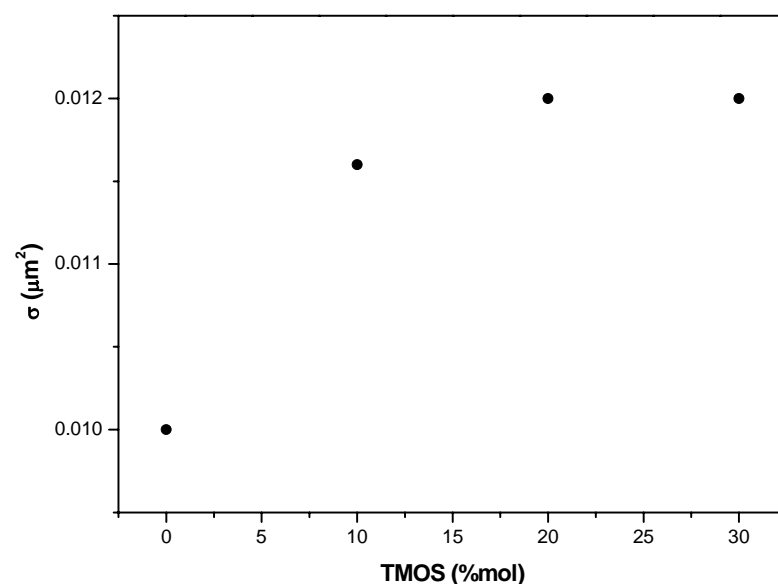


Figura III.22. Evolución de σ , parámetro que define la no-localidad del proceso de creación de los hologramas, como función del contenido inicial de TMOS.

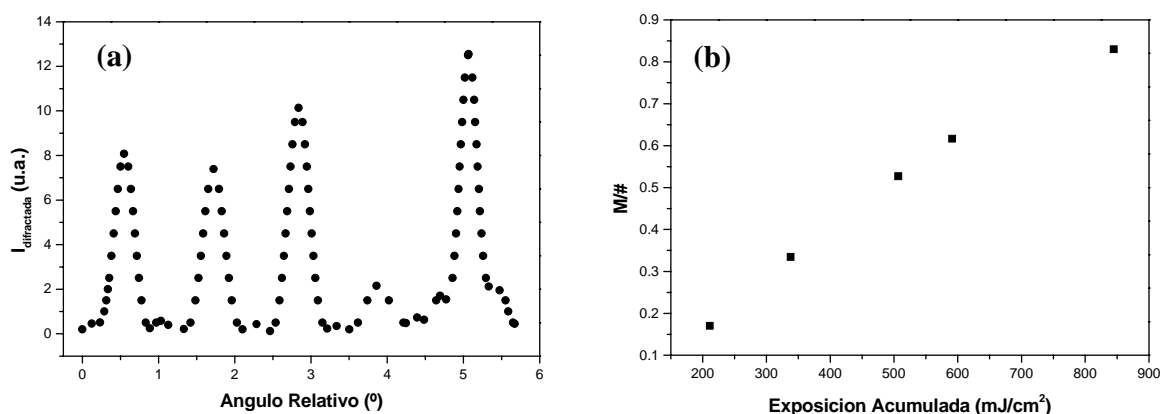
Como se puede observar, no es fácil extraer conclusiones de la tendencia de estos parámetros, parámetros que describen el proceso de almacenamiento de una cierta información (coeficiente de difusión, relación entre los ritmos de difusión y de polimerización, etc.), como función del contenido en TMOS de la matriz soporte empleada. Sin embargo, las excepciones se muestran en las **Figuras III.21 y III.22**, en las que se han representado las evoluciones tanto de σ como de D_a como función del mencionado contenido inicial en TMOS. Si bien resulta tedioso extraer conclusiones de los datos que acaban de mostrarse (**Tabla III.4**), lo que sí parece poder concluirse es que, cuanta mayor es la cantidad de TMOS hidrolizable en el estado inicial del proceso sol-gel y, por tanto, mayor es la cantidad de agente de entrecruzamiento en la porosidad de la matriz soporte que se obtiene finalmente, peor será la difusión del monómero a través de la matriz (es decir, menor será D_a , coeficiente de difusión) y menos local será el proceso de formación (es decir, mayor será σ), a pesar de que la saturación a la que parece llegar el valor de este último parámetro parece dar a entender que a partir de una cierta cantidad de TMOS (del orden de un 20%), deben ser considerados a la hora de estudiar el proceso de formación los vecinos que se encuentran localizados a una cierta misma distancia, la correspondiente a una $\sigma = 0.012$ [parece que los vecinos que deben ser considerados, a la hora de estudiar el proceso de formación, se encuentran aproximadamente a la misma distancia a partir de un cierto tanto por ciento de TMOS, 20%. A partir de esta cantidad de TMOS, $\sigma_{\text{sat}} \approx 0.012 \Rightarrow$ habrá que considerar los vecinos que se encuentren a ≈ 0.11 veces el periodo de la red de la unidad de monómero considerada, si bien el número de estos irá variando al hacerlo el %TMOS (puesto que cuando aumenta o disminuye la cantidad de TMOS, disminuye o aumenta el tamaño de los poros y, por tanto, disminuye o aumenta la cantidad de monómero que cabe en ellos y, finalmente, la cantidad de vecinos que se encuentran a una distancia fija)].

III.5. Aplicación al almacenamiento masivo: multiplexado angular.

Una de las propuestas de aplicación para el material fotopolimerizable sol-gel desarrollado, era convertirlo en un medio de almacenamiento masivo de información por técnicas holográficas. Al pretender emplearlo en dicha aplicación, el objetivo habría de ser el de contar con un medio capaz de almacenar gran cantidad de información y con una manera sencilla de hacerlo. La multiplexación es una técnica que permite almacenar distinta información en la misma porción de un medio determinado cambiando el ángulo de incidencia de los haces de escritura, o su polarización, o etc.[III.4,III.6] De entre las diferentes variantes que presenta esta técnica, la de multiplexar angularmente la información ha resultado ser una de las más sencillas de implementar.

Tabla III.5. Tiempos de exposición, eficiencias de difracción y fotosensibilidades de las cinco redes de Bragg multiplexadas angularmente en una muestras GP0. La irradiancia empleada fue 21.12 mW/cm^2 ($r = 0.057$)

Posición angular ($^\circ$)	Eficiencia (%)	Tiempo de Exposición (s)	$S \text{ (cm}^2/\text{mJ)}$
0.5474	2.9	10	1.8×10^{-3}
1.7227	2.7	6	2.9×10^{-3}
2.8358	3.7	8	2.6×10^{-3}
3.8603	0.8	4	2.4×10^{-3}
5.0682	4.6	12	1.9×10^{-3}



Figuras III.23. a) Selectividad angular del conjunto de cinco hologramas angularmente multiplexados en una muestra GP0 y, b) evolución del $M/\#$ con la exposición acumulada.

En una primera aproximación que, por otra parte, fue la primera demostración de multiplexado angular que se realizaba en un material sol-gel fotopolimerizable,[III.46] se llegaron a multiplexar un conjunto de 5 hologramas en una muestra tipo GP0, resultando en un valor del

número M , $M/\#$ (Ec. III.1), de 0.83 (Figura III.23). En la Tabla III.5 se muestran los distintos tiempos de exposición y las eficiencias de cada uno de los hologramas grabados. Por su parte, en la Figura III.23(b) se muestra la evolución del $M/\#$ con la exposición acumulada. Como se puede observar, la selectividad angular parece mantenerse en todos los hologramas que se grabaron, pese a que la elección de las sucesivas exposiciones fuera tal que se buscara grabar hologramas con eficiencias de difracción tan dispares. De hecho, la idea era que los hologramas fueran de eficiencia distintas, pero grabados con exposiciones también distintas, tratando de mantener la sensibilidad de cada uno constante (Tabla III.5). Por otra parte, parece que la curva de la exposición acumulada [Figura III.23(b)] no presentó saturación, lo que parecía indicar que el material aún era capaz de soportar mayor cantidad de información almacenada. Durante esta primera aproximación se observaron ciertos problemas, tanto a la hora de grabar un número elevado de hologramas, como a la de cuadrar la eficiencia con la exposición a fin de conseguir que la sensibilidad se mantenga constante, o casi. En principio, se pensó que la responsable de estos problemas era la difusión del monómero a través de la matriz empleada: una de las críticas a la utilización de matrices vítreas como soporte de medios de almacenamiento holográfico fotopolimerizables, era que el monómero disperso en su interior presentaba problemas para difundir a través de la matriz debido a que quedaba parcialmente anclado a la superficie de los poros de la matriz. Por esta razón, se suponía que los valores del $M/\#$ que se podían obtener eran bastante bajos. Los bajos valores de $M/\#$ obtenidos en la primera aproximación, nos llevaron a pensar que quizá era así, pese a que los estudios relacionados con el proceso de difusión del monómero a través de la matriz sol-gel (sección III.4.5), parecían descartar este motivo. Esto junto con el hecho de que la curva de evolución del $M/\#$ con la exposición [Figura III.23(b)] no presentara un aspecto saturado, llevó a intentar aumentar la cantidad de hologramas multiplexados así como el valor del $M/\#$ correspondiente.

Así, se realizó una segunda aproximación en la que se consiguieron multiplexar angularmente hasta 9 redes de difracción, con un $M/\# \approx 1$. No obstante, a pesar de parecer valores bajos para el $M/\#$, otros grupos,[III.49] han demostrado valores del $M/\#$ mayores en materiales fotopolimerizables sol-gel de similar naturaleza a los descritos en este trabajo de investigación, con lo que su empleo en el mundo del almacenamiento masivo de información no debe descartarse.

Actualmente se está trabajando con la idea de intentar optimizar el valor máximo del $M/\#$ que se puede alcanzar con el material sol-gel fotopolimerizable mediante el registro multiplexado de un número elevado de hologramas con la exposición adecuada. Para ello, es necesario: 1) un mejor conocimiento de la respuesta del material en procesos de exposición sucesivas; 2) optimizar la relación “intensidad-tiempo de exposición” empleada en el registro de cada holograma; y 3) una reducción del valor mínimo (distinto de cero) que se puede observar en las curvas de la intensidad

difractada que se han obtenido (**Figuras III.23 y III.24**), pues como ya se ha mencionado, esto produce una reducción tanto en la eficiencia de difracción como en la relación señal-ruido (estos valores distintos de cero para el mínimo de intensidad difractada han sido ampliamente identificados en la bibliografía tanto relativa a los fotopolímeros clásicos como la correspondiente a materiales sol-gel fotopolimerizables como resultado de la dispersión (*scattering*) proveniente de las in-homogeneidades del medio de registro, las conocidas como “redes de ruido”).

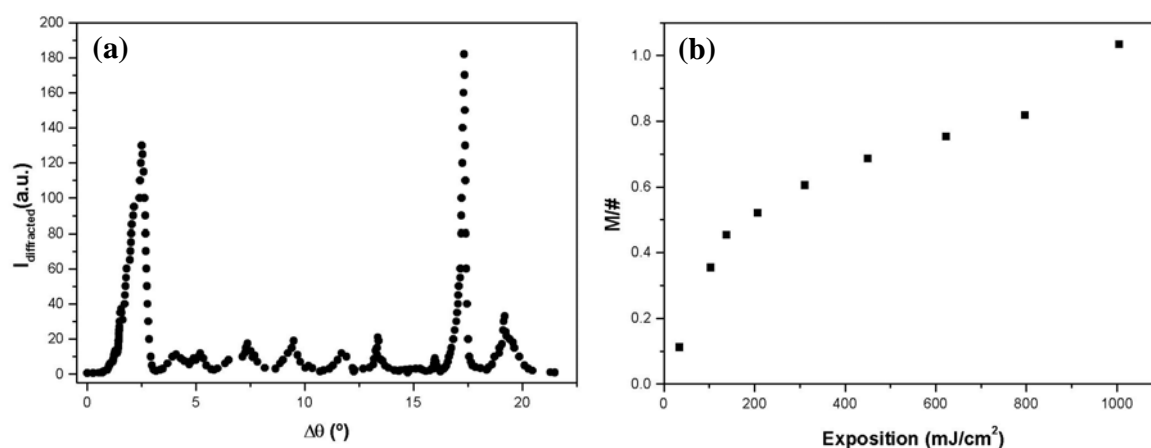


Figura III.24. a) Selectividad angular del conjunto de 9 hologramas angularmente multiplexados en una muestra GP0 y, b) evolución del $M/\#$ con la exposición acumulada.

III.6. Conclusiones.

A continuación se recogen las conclusiones extraídas de los resultados mostrados a lo largo de este capítulo. En particular, van a mostrarse las conclusiones correspondientes a cada uno de los distintos apartados en los que se ha dividido el capítulo.

1.- De la caracterización general (muestras tipo GP0), se puede concluir que:

- en comparación con el medio sol-gel fotopolimerizable sensible al UV, el sucesivo desarrollo de nuevas composiciones ha permitido tanto migrar la sensibilidad del material hasta el visible como mejorar sus prestaciones como medio de registro holográfico;
- en comparación con el primer medio sensible al visible (basado en POEA), se ha conseguido mejorar la selectividad angular, disminuir el valor relativo del primer “nulo” y, en general, mejorar las propiedades holográficas del medio;
- la nueva formulación desarrollada en este trabajo, basada en AA/BAA, supone una notable mejora en la fotosensibilidad, la eficiencia de difracción y la modulación del índice de refracción, respecto a los presentados hasta la fecha para otras películas gruesas ($\approx 250 \mu\text{m}$) sol-gel fotopolimerizables. Su alta selectividad angular lo convierte en mucho más adecuado para soportar gran cantidad de hologramas de volumen angularmente multiplexados que los sol-gel encontrados en la literatura, y a pesar de tener menor espesor;
- en comparación con otros medios de registro holográfico, el material sol-gel basado en AA/BAA muestra un comportamiento prometedor;
- la MTF del material muestra que éste podría trabajar de forma eficiente en un rango de frecuencias que iría desde muy baja frecuencia hasta unas 2200 l/mm, pudiendo ser empleado en aplicaciones relacionadas con la holografía de transmisión.

2.- De la corrección del encogimiento (*shrinkage*):

- un aumento en la cantidad de TMOS en la disolución inicial, lo que implica un mayor grado de entrecruzamiento (*crosslinking*) en el material híbrido final, produce una disminución en el encogimiento que se produce en el medio de registro tras el procesado post-registro realizado con luz UV.

3.- De la caracterización holográfica como función de la matriz empleada:

- a pesar de que un aumento en la cantidad de TMOS implique una disminución en el encogimiento que se produce tras el procesado post-registro, ese aumento queda limitado por la evolución de las propiedades holográficas como función de la matriz empleada. A partir de un 30% molar de TMOS, estas dejan de ser suficientemente atractivas como para ser considerado un buen medio de registro.

4.- Del control de la falta de sintonía angular respecto a la condición de Bragg:

- se ha demostrado (**sección III.4.4**) que existe la posibilidad de sintonizar la desviación angular respecto al ángulo para el que se satisface la condición de Bragg producida por el procesado post-registro. El resultado teórico obtenido sugiere que la desviación se puede sintonizar de dos maneras: 1) una vez fijada la matriz que se va a utilizar, y conocido su correspondiente encogimiento fruto de la iluminación UV, podría seleccionarse la mezcla fotosensible con la capacidad de modulación del índice adecuada o, 2) conociendo la capacidad máxima de modulación del índice de refracción de una mezcla fotosensible, podría escogerse la matriz sol-gel, con el encogimiento que permitiera evitar una desintonización respecto al ángulo de Bragg no deseada en el rango angular de inclinación de interés para el registro;

5.- Del estudio del proceso de formación de las redes (modelo de J. T. Sheridan *et al.*):

- De los parámetros que describen el proceso de almacenamiento de la información, sólo D_a y σ siguen una tendencia clara como función del contenido en TMOS de la matriz soporte empleada. Cuanta mayor es la cantidad de TMOS hidrolizable en el estado inicial del proceso sol-gel y, por tanto, mayor es la cantidad de agente de entrecruzamiento en la matriz soporte que se obtiene finalmente (más “compacta” es la matriz), peor es la difusión del monómero a través de dicha matriz (pues será menor el espacio que tiene el monómero para moverse) y menos local será el proceso de formación (mayor es la distancia a la que se encuentran los vecinos que hay que considerar que afectan a la polimerización).
- Los materiales fotopolimerizables sol-gel tienen la capacidad de poder ser diseñados con un cierto control sobre la difusión del monómero mediante la regulación tanto del tamaño como de las propiedades químicas de los poros de la matriz. Esto ha quedado probado gracias a: 1) el aumento de la S de los materiales que cuentan con menor cantidad de TMOS (pues los poros serán más grandes) y 2) ya que la elección de la matriz original (GPTMS) se realizó con la idea de que los grupos orgánicos de los poros facilitarían la difusión del monómero a través de la matriz. Como puede verse en el estudio de la difusión realizado con el modelo de J. T. Sheridan *et al.*, el mejor D_a corresponde a las muestras preparadas sólo con GPTMS, hecho que refrenda la elección original. Así mismo, puede relacionarse la peor difusión con la caída de sensibilidad que sufren las muestras a medida que se aumenta la cantidad de TMOS (**sección III.4.3**).

6.- Del ejemplo de la aplicación al mundo del almacenamiento masivo de información:

- se ha demostrado por primera vez la capacidad de almacenar información en una muestra sol-gel mediante la técnica de multiplexado angular. Se han llegado a grabar un conjunto de diez redes de difracción resultando un $M/\# \approx 1$.

3.7. Referencias

- [III.1] P. Cheben, T. Belenguer, A. Núñez, D. Levy y F. del Monte, *Opt. Lett.* 21, 1857 (1996).
- [III.2] W. S. Colburn y K. A. Haines, *Appl. Optics* 10, 1636 (1971)
- [III.3] T. Belenguer, P. Cheben, E. M. Moreno, A. Núñez, M. Ulibarrena, F. del Monte y D. Levy, in *Sol-Gel Optics IV, Proc. SPIE 3136*, 86 (1997).
- [III.4] G. Ramos, “Materiales híbridos Sol-Gel como medios de registro de hologramas de volumen mediante fotopolimerización”, trabajo presentado para la obtención del DEA (septiembre 2002).
- [III.5] F. del Monte, G. Ramos, T. Belenguer y D. Levy, in *Organic Photorefractive and Photosensitive Materials for Holographic Applications, Proc. SPIE 4802*, 51 (2002).
- [III.6] H. J. Coufal, D. Psaltis y G. T. Sincerbox, “*Holographic Data Storage*”, Springer-Verlag (Berlin, 2000).
- [III.7] V. V. Krongauz y A. D. Trifunac., “*Processes in photoreactive polymers*”, Chapman & Hall (New York, 1995).
- [III.8] S. Blaya, R. Mallavia, L. Carretero, A. Fimia y R.F. Madrigal, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1628 (1998).
- [III.9] S. Yu, T. K. S. Wong, X. Hu y K. Pita, *Thin Solid Films* 462-463, 311 (2004).
- [III.10] T. C. Lee, N. I. Marzwell, F. M. Schmit y O. N. Tufte, *Appl. Optics* 17 (17), 2802 (1978).
- [III.11] (a) R. J. Collier, C. B. Burckhardt y L. H. Lin, “*Optical Holography*”, Academic Press (Orlando, 1971); (b) P. Hariharan, “*Optical Holography. Principles, Techniques and Applications*”, Cambridge University Press (Cambridge, 1984).
- [III.12] J. Ashley, M.-P. Bernal, G. W. Burr, H. Coufal, H. Guenther, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, B. Marcus, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby y G. T. Sincerbox, *IBM J. Res. Develop.* 44, 341 (2000).
- [III.13] H. I. Bjelkhagen, in *Holography, the SPIE’s International Holographic Technical Group Newsletter* 13, 2 (2002).
- [III.14] J. Casas, “*Óptica*” (Zaragoza, 1994).
- [III.15] J. Antó y J. Marcén, “*Óptica Instrumental*”, Universidad Politécnica de Cataluña (Barcelona, 1986).
- [III.16] R. G. Driggers, P. Cox y T. Edwards, “*Introduction to infrared and electro-optical systems*”, Artech House (Norwood, 1999).
- [III.17] V. Moreau, Y. Renotte e Y. Lion, *Appl. Optics* 41, 3427 (2002).
- [III.18] V. L. Colvin, R. G. Larson, A. L. Harris y M. L. Schilling, *J. Appl. Phys.* 81, 5913 (1997).
- [III.19] J. T. Sheridan y J. R. Lawrence, *J. Opt. Soc. Am. A* 17, 1108 (2000).

- [III.20] J. R. Lawrence, F. T. O'Neill y J. T. Sheridan, *J. Appl. Phys.* 90, 3142 (2001).
- [III.21] Zhao y P. Mouroulis, *J. Modern Opt.* 41, 1929 (1994).
- [III.22] G. Manivannan y R. A. Lessard, *Trends Polym. Sci.* 2, 282 (1994).
- [III.23] S. J. Zilker, *ChemPhysChem* 3, 333 (2002).
- [III.24] M. L. Calvo, "Óptica Avanzada", Ariel (Barcelona, 2002).
- [III.25] J. V. Kelly, F. T. O'Neill y J. T. Sheridan, in *Organic Holographic Materials and Applications*, *Proc. SPIE* 5216, 127 (2003).
- [III.26] S. Blaya, L. Carretero, R. F. Madrigal y A. Fimia, *Appl. Phys. B* 74, 243 (2002).
- [III.27] R. H. Wopschall y T. R. Pampalone, *Appl. Optics* 11, 2096 (1972).
- [III.28] T. Todorov, P. Markovski, N. Tomava, V. Dragostinov y K. Stoyanova, *J. Opt. Quantum Electron.* 16, 471 (1984).
- [III.29] W. K. Smothers, B. M. Monroe, A. M. Weber y D. E. Keys, in *Practical Holography IV*, *Proc. SPIE* 1212, 20 (1990).
- [III.30] A. M. Weber, W. K. Smothers, T. J. Trout y D. J. Mickish, in *Practical Holography IV*, *Proc. SPIE* 1212, 30 (1990).
- [III.31] W. J. Gambogi, W. A. Gerstadt, S. R. Mackara y A. M. Weber, in *Computer and Optically Generated Holographic Optics*, *Proc. SPIE* 1555, 256 (1991).
- [III.32] R. R. Adhami, D. J. Lantaigne y D. A. Gregory, *Microwave Opt. Technol. Lett.* 4, 106 (1991).
- [III.33] a) B. Benlarbi y L. Solymar, *Int. J. Electron.* 48, 351 (1980); b) B. Benlarbi y L. Solymar, *Int. J. Electron.* 48, 361 (1980); c) B. Benlarbi, D. J. Cooke y L. Solymar, *Optica Acta.* 27, 885 (1980).
- [III.34] L. Solymar, y D. J. Cooke, "Volume Holography and Volume Gratings", Academic Press (London, 1981).
- [III.35] C. García, A. Fimia e I. Pascual, *Appl. Phys. B* 72, 311 (2001).
- [III.36] M. Doi, "Introduction to Polymer Physics", Clarendon (Oxford, 1977).
- [III.37] G. Ramos, A. Álvarez-Herrero, T. Belenguer, F. del Monte y D. Levy, *Appl. Optics* 43, 4018 (2004).
- [III.38] M. L. Schilling, V. L. Colvin, L. Dhar, A. L. Harris, F. C. Schilling, H. E. Katz, T. Wysocki, A. Hale, L. L. Blyler y C. Boyd, *Chem. Mater.* 11, 247 (1999).
- [III.39] M. G. Schnoes, L. Dhar, M. L. Schilling, S. S. Patel y P. Wiltzius, *Opt. Lett.* 24, 658 (1999).
- [III.40] P. Cheben y M. L. Calvo, *Appl. Phys. Lett.* 78, 1490 (2001).
- [III.41] G. L. Steckman, I. Solomatine, G. Zhou y D. Psaltis, *Opt. Lett.* 23, 1310 (1998).
- [III.42] S. Martin, C. A. Feely y V. Toal, *Appl. Optics* 36, 5757 (1997).

-
- [III.43] H. Imai, K. Awazu, M. Yasumori, H. Onuki y H. Hirashima, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* 8, 365 (1997).
- [III.44] L. Dhar, M. G. Schones, T. L. Wysocki, H. Bair, M. Schilling y C. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1337 (1998).
- [III.45] G. Ramos, A. Álvarez-Herrero, T. Belenguer, A. Núñez, F. del Monte y D. Levy, in *SPIE's Optics in Information Systems Technical Group Newsletter (Holographic Materials for Data Storage Special Issue)* 15, 8 (2004).
- [III.46] G. Ramos, A. Álvarez-Herrero, T. Belenguer, D. Levy y F. del Monte, in *Organic Photorefractive and Photosensitive Materials for Holographic Applications II, Proceedings of SPIE* 5216, 116 (2003).
- [III.47] R. R. A. Syms, “*Practical Volume Holography*”, Oxford University Press (New York, 1990).
- [III.48] <http://docentes.uacj.mx/gtapia/AN/Unidadse/Runge/runge.htm>.
- [III.49] L. Carretero, A. Murciano, S. Blaya, M. Ulibarrena y A. Fimia, *Optics Express* 12, 1780 (2004).

CAPÍTULO IV. MATERIALES SOL-GEL FOTOCONDUCTORES COMO PARTE DE UN MEDIO DE REGISTRO HOLOGRÁFICO

Capítulo IV. ÍNDICE

IV.1. Introducción. Antecedentes.

IV.2. Experimental

IV.2.1. Preparación del material

IV.2.1.1. Compuestos químicos

IV.2.1.2. Preparación de las muestras

IV.2.2. Caracterización de las propiedades funcionales del material. Fotoconductividad

IV.3. Desarrollos teóricos

IV.3.1. Modelo de L. Onsager.

IV.4. Resultados y discusión

IV.4.1. Fotoconductividad

IV.4.1.1. Estudio de la fotosensibilidad para muestras basadas en NVC/TNF y en PVK/TNF.

IV.4.1.2. Estudio de la fotosensibilidad como función de la longitud de onda de excitación (respuesta espectral).

IV.4.1.3. Estudio de la fotosensibilidad para muestras con distintas relaciones PVK/RSiO_{1.5}.

IV.4.1.4. Estudio de la fotosensibilidad para muestras con distintas relaciones PVK/TNF.

IV.4.2. Modelo de L. Onsager para el estudio de la eficiencia de fotogeneración

IV.4.2.1. Aplicación del modelo de L. Onsager a muestras con diferentes relaciones PVK/RSiO_{1.5}.

IV.4.2.2. Aplicación del modelo de L. Onsager a muestras con diferentes relaciones PVK/TNF.

IV.5. Aplicaciones: holografía de superficie y holografía de volumen.

IV.5.1. Holografía de superficie (fototermoplásticos)

IV.5.2. Holografía de volumen (fotorrefractivos)

IV.6. Conclusiones

IV.7. Referencias

En este capítulo, se presenta un resumen del trabajo de diseño, preparación y caracterización de un nuevo medio híbrido orgánico-inorgánico fotoconductor, preparado mediante el proceso sol-gel, y basado en la idea de dispersar una mezcla fotoconductora clásica, PVK/TNF [(Poli (N-vinil carbazol)/(2,4,7-trinitro-9-fluorenona)], en la porosidad de una matriz de SiO₂. Dentro de la caracterización, el trabajo se ha centrado en el estudio de la fotorrespuesta (fotosensibilidad) de estos materiales sol-gel fotoconductores mediante experimentos de fotoconductividad (PC). Con el objeto de obtener un nuevo medio con alta fotosensibilidad, el trabajo llevado a cabo consistió en el diseño de un nuevo método de preparación de materiales híbridos formados por PVK, TNF y sílice.[IV.1] Este nuevo método está basado en la generación *in situ* del PVK dentro de la porosidad de la matriz vítrea, mediante la fotopolimerización del N-vinil carbazol (NVC) que queda disperso dentro de la matriz de sílice como resultado del proceso sol-gel. La idea motor consistía en que el carácter de red interpenetrada (*InterPenetrating Network*, IPN) del material resultante debía proporcionar una mejora en el comportamiento fotoconductor en comparación con el comportamiento de los vidrios en los que la matriz de sílice era dopada con partículas discretas de etilcarbazol (ECZ).[IV.1,IV.2] Además, y dado que parte del contenido físico que se encuentra tras los procesos de generación, transporte y atrapamiento de los portadores puede ser obtenido mediante experimentos de PC, se ha empleado esta técnica para la caracterización y estudio de la evolución del rendimiento fotoconductor (fotorrespuesta como función de la intensidad de la luz de excitación empleada y como función del campo eléctrico aplicado) de las distintas muestras preparadas. Mediante el análisis según el modelo desarrollado por L. Onsager[IV.3] de la “eficiencia de fotogeneración”, obtenida a partir de las medidas de PC, se ha extraído información valiosa acerca de los mecanismos involucrados en la fotogeneración de los portadores de carga y su relación con la composición de los materiales estudiados.

IV.1. Introducción. Antecedentes.

Como se comentaba en las primeras páginas de este trabajo, dentro de los diversos medios de registro holográfico a cuyo estudio se destinan mayor cantidad de esfuerzos, existen dos familias, los fototermoplásticos (PT) y los fotorrefractivos (PR) que, pese a contar con una larga lista de diferencias en lo referido a las propiedades físicas que les permiten actuar como medios de registro (por ejemplo, el mecanismo de almacenamiento de la información), cuentan con una característica común: ambas deben cumplir como requisito indispensable el de ser fotoconductores. Basándose en esa coincidencia, el trabajo que se presenta en este capítulo se refiere al diseño, preparación y caracterización de una matriz, obtenida mediante el proceso sol-gel, que pudiera ser aprovechada para ambas aplicaciones y que presentara, por tanto, esta propiedad: la de soportar el transporte de carga que, previamente, se ha foto-inducido en su interior. Para pasar de esta matriz a un medio de registro holográfico de los que se mencionaban anteriormente, habría que dotar al material de una capa especial con cierta capacidad de fluido plástico deformable, en el caso de los fototermoplásticos, o de una cierta cantidad de moléculas orgánicas que presentaran efecto electro-óptico (EO), en el caso de los fotorrefractivos.

Ya en los inicios del desarrollo de los materiales PR[IV.4-IV.6] se conocía que la fotoconductividad era necesaria para que un cristal que presentara efecto electro-óptico pudiera almacenar información mediante cambios en el índice de refracción por efecto de la luz (es decir, fuera PR). En el caso de los materiales PR orgánicos, existen multitud de vías para conseguir esa capacidad fotoconductoras (dopando una matriz EO con moléculas fotoconductoras, dopando una matriz fotoconductoras con moléculas EO, empleando polímeros multifuncionales, etc.),[IV.7] siendo clara la necesidad de obtener grandes valores de fotoconductividad debido a que “es la encargada de controlar el ritmo de formación de las redes de difracción así como de su amplitud y, posteriormente, de su ritmo de borrado (es decir, la fotoconductividad es la principal responsable tanto de la capacidad de respuesta como de su velocidad en los materiales PR)”.[IV.8-IV.10] Uno de los sistemas fotoconductores que más se han explorado para la preparación de materiales PR orgánicos es el basado en PVK [Poli (N-vinil carbazol)], material fotoconductor cuyas propiedades como matriz para el transporte de carga (transporte de huecos) son bien conocidas, y en TNF (2,4,7-trinitro-9-fluorenona) como sensibilizante.[IV.8,IV.10-IV.22]

Al igual que en el caso de los materiales PR, los materiales fototermoplásticos (PT) necesitan también presentar fotoconductividad. Y al igual que en aquellos, de entre las distintas aproximaciones seguidas, los sistemas basados en PVK/TNF han sido de los que más páginas han ocupado en las publicaciones especializadas.[IV.23-IV.26] De hecho, la idea de emplear el material sol-gel fotoconductor en este campo proviene de la experiencia de nuestro grupo de trabajo en el

empleo de un material clásico compuesto por PVK, TNF y un material termoplástico (las fórmulas conocidas como *Staybelite Ester 10* y *Foral 105*), en el que es posible almacenar información holográficamente en forma de modificaciones físicas producidas en la superficie.[IV.27] Este material ha sido ampliamente utilizado en la historia de los termoplásticos.[IV.28] En este sentido, se pensó en desarrollar una matriz fotoconductora sol-gel que pudiera ser empleada en este tipo de aplicaciones, junto con un material termoplástico deformable, y que fuera este último el único a ir sustituyendo en cada medida. La alternativa propuesta parecía ir a traducirse en un ahorro en los costes de preparación al no necesitar sustituir el medio fotoconductor para cada registro (o después de un número determinado de ellas) por haber guardado memoria, como ocurre en el caso de los PT orgánicos.

En el caso de los materiales PR preparados por sol-gel, también son múltiples las posibilidades que existen para dotar de fotoconductividad al material final.[IV.7] Las aproximaciones sol-gel seguidas hasta la fecha por varios grupos para la preparación de materiales PR[IV.29,IV.30] han consistido, típicamente, en la incorporación de unidades de carbazol (que son las responsables principales de la fotoconductividad), en forma de moléculas discretas de etil carbazol (ECZ), mediante su dispersión en el interior de la matriz de sílice. Uno de los hechos que motivó este trabajo en lo relativo a la preparación de materiales híbridos de PVK/sílice por el método sol-gel, proviene del interés por comprobar si realmente se producía una mejora en las propiedades fotoconductoras de un medio basado en PVK frente a uno basado en moléculas discretas de ECZ.[IV.1] Pero también pretendían aprovecharse otras ventajas de emplear el método sol-gel como ruta de síntesis: además de la posibilidad de depositar láminas delgadas, compatible con la fabricación de las multicapas semiconductoras empleadas en la óptica integrada, los materiales sol-gel y los poliméricos tienen características físicas que resultan muy adecuadas para presentar efecto PR. Entre estas características se incluyen una baja constante dieléctrica (cuyo valor puede ser ajustado gracias al control sobre la porosidad de la matriz vítrea final que el proceso sol-gel permite) y un elevado coeficiente electro-óptico, comunes en los materiales orgánicos y en los materiales híbridos con matrices muy porosas. El hecho de poder contar con elevados coeficientes electro-ópticos y que estos no tengan por qué venir acompañados de una elevada constante dieléctrica como ocurre, normalmente, en el caso de los materiales inorgánicos, conduce a la obtención de una elevada figura de mérito fotorrefractiva, $Q = n^3 r_e / \epsilon_r$, donde n es el índice de refracción, r_e el coeficiente electro-óptico efectivo y ϵ_r la constante dieléctrica relativa ($Q \approx 10$ para un PR inorgánico clásico, como es el LiNbO_3 , frente a $Q > 200$ para el caso de algunos PR orgánicos).[IV.7,IV.31]

IV.2. Experimental.

IV.2.1. Preparación del material sol-gel fotoconductor basado en PVK/TNF.

En este apartado se va a describir la preparación de las diferentes muestras del material sol-gel híbrido orgánico-inorgánico basado en la mezcla PVK y TNF desarrollado y que se ha empleado como medio fotoconductor sensible al visible.

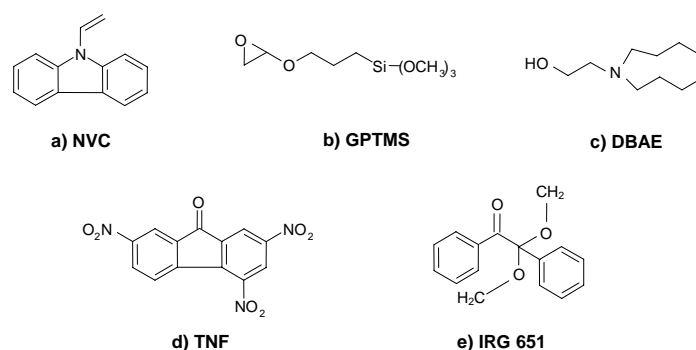


Figura IV.1. Moléculas empleadas en el desarrollo de los materiales sol-gel fotoconductores que se describen en este capítulo: a) NVC, N-vinil carbazol, b) GPTMS, 3-glicidoxipropiltrimetóxido de silicio, c) DBAE, 2-(dibutilamino)-etanol, d) TNF, 2,4,7-trinitro-9-fluorenona, e) 1,1-dimetoxi-1-fenilacetofenona (*IRG-651*).

IV.2.1.1. Compuestos químicos.

El 3-glicidoxipropiltrimetóxido de silicio (GPTMS), y el 2-(dibutilamino)-etanol (DBAE) fueron suministrados por *Aldrich*. El 1,1-dimetoxi-1-fenilacetofenona (*IRG-651*) fue suministrado por CYBA. El TNF y el NVC fueron suministrados por *Ultra Scientific* y *Aldrich*, respectivamente. El metanol (MeOH) y el etanol (EtOH) de grado espectroscópico fueron suministrados por *Merck*. El agua empleada fue destilada y desionizada (DDW, *distilled and deionized water*). En la **Figura IV.1** se muestra la estructura química de alguno de los compuestos empleados.

IV.2.1.2. Preparación de las muestras.

A continuación se va a describir la preparación correspondiente a las muestras tipo PVK(12%)/TNF(6%), en el que los paréntesis se refieren al tanto por ciento molar de cada uno de los componentes que fue empleado. En general, el tipo de muestras que fue preparado se codificó de la siguiente manera: PVK(*x*)/TNF(*y*), donde *x* es el tanto por ciento molar de NVC respecto a GPTMS en la disolución inicial [$x = (\text{moles NVC} / \text{moles GPTMS}) \times 100$], e *y* es el tanto por ciento molar de TNF respecto a NVC en la disolución inicial [$y = (\text{moles TNF} / \text{moles NVC}) \times 100$].

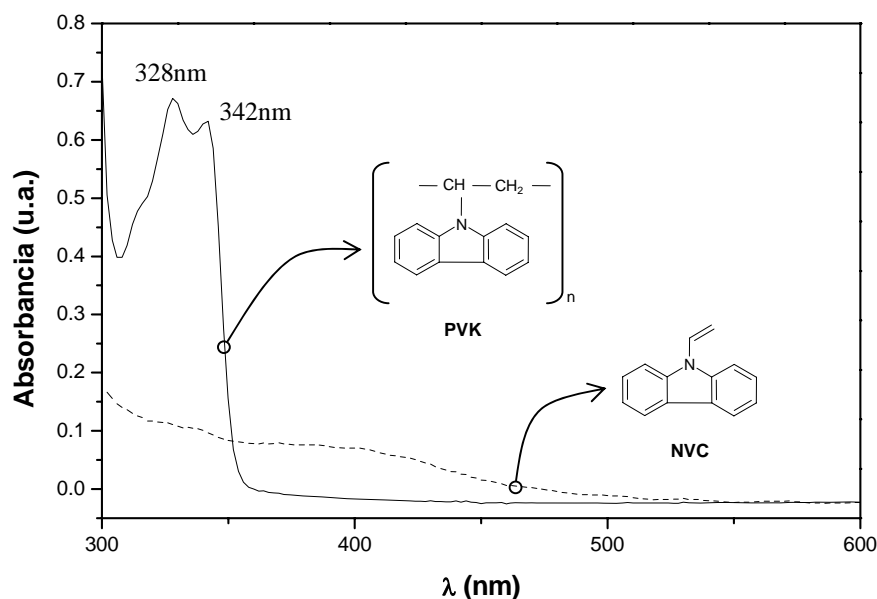


Figura IV.2. Espectro de absorción de un material sol-gel preparado a partir de NVC/TNF, antes (línea segmentada) y después (línea continua) de 2 horas de iluminación UV.

Para la preparación de las muestras sol-gel fotoconductoras tipo PVK(12%)/TNF(6%), se hidrolizaron 5.5 mmol de GPTMS, precursor Sol-Gel utilizado, con agua ácida (pH = 1 y con una relación molar de agua respecto a precursor de $r_{w/p} = 2$) mientras se agitaba enérgicamente. En el momento en el que el sol adoptaba un aspecto claro y homogéneo, se añadía, gota a gota y mientras se agitaba enérgicamente, una solución que contenía 0.65 mmol de NVC (monómero que contiene unidades de carbazol), 5×10^{-3} mmol de IRG-651 (fotoiniciador sensible al UV), 4×10^{-2} mmol de TNF (sensibilizante de VIS que forma complejo de transferencia de carga, complejo CT, con el carbazol) y 0.9 ml de piridina. El sol resultante fue calentado en el propio agitador a una temperatura de 75°C y, transcurridos 10 minutos, se le añadieron 25 µl de DBAE, amina terciaria empleada, en este caso, como catalizador básico para, en ese momento de la reacción, potenciar la condensación y acabar obteniendo un sol de aspecto marrón, con la viscosidad adecuada para procesar muestras siguiendo la técnica de inmersión (*dip coating*). Antes de depositar las muestras sobre una serie de porta-muestras de vidrio recubiertos con óxido de indio y estaño (*indium tin oxide coated glass substrates*, ITO, con una resistividad de $\approx 2.2 \Omega/\text{cm}^2$), el sol fue filtrado (filtros de PTFE, ALBET[®], de 0.2 µm de tamaño de poro). Las muestras recibieron un tratamiento térmico suave a 50°C durante 24 horas. El espesor de las muestras que se obtuvieron fue de 8 µm (medidos con un perfilómetro *Deck Tak III*). La polimerización del monómero se consiguió mediante la iluminación de las muestras con luz UV (ULTRA-VITALUX[®]) durante 2 horas.[IV.1,IV.2,IV.32] La **Figura IV.2** es el espectro de absorción de las muestras sol-gel fotoconductoras antes (NVC/TNF) y después (PVK/TNF) de la iluminación con luz UV. La polimerización del NVC fue monitorizada

siguiendo la aparición de los picos característicos a 328 y 342 nm en el espectro de absorción.[IV.33,IV.34]

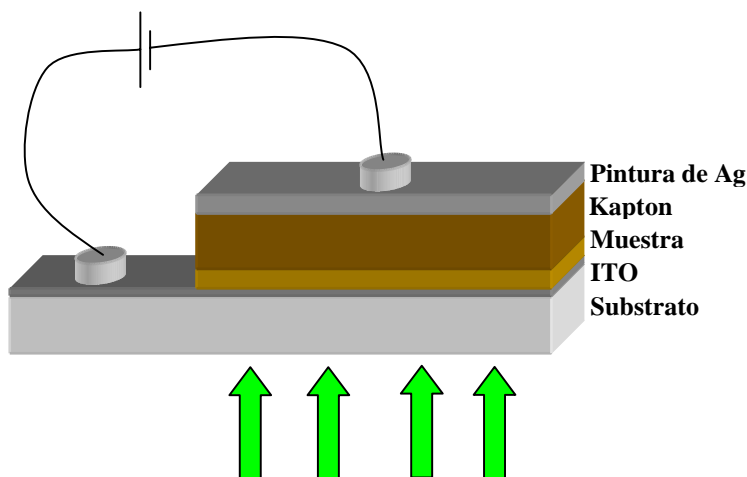


Figura IV.3. Representación esquemática de la estructura de capas empleada para las medidas de fotosensibilidad, conectada a la fuente de alimentación “en voltaje directo”. Empezando desde abajo: substrato de vidrio recubierto de ITO, capa de fotoconductor sol-gel ($\approx 8 \mu\text{m}$), cinta de *Kapton* adhesiva de bajo residuo ($\approx 80\mu\text{m}$) y capa de pintura de plata para terminar el condensador. También aparecen pintados los electrodos.

Los electrodos de contacto se realizaron con pintura de plata ($0.02 \Omega/\text{cm}^2$) aplicada sobre una cinta adhesiva (*Kapton*, con una resistividad superficial de $10^{18} \Omega/\text{cm}^2$), con un espesor de $80 \mu\text{m}$ que, además de garantizar que los electrodos fueran realmente de contacto, protege la superficie de las películas de los ORMOCERS de PVK/TNF y así evita su impregnación con la pintura de plata. En la **Figura IV.3** se muestra esquemáticamente la estructura de capas empleada para la caracterización de la fotosensibilidad.

IV.2.2. Caracterización de las propiedades funcionales del material. Fotoconductividad.

La propiedad que se ha empleado fundamentalmente para la caracterización del material sol-gel fotoconductor basado en PVK/TNF ha sido la fotosensibilidad, con la idea de emplear esta caracterización para optimizar la composición del material en términos de su fotorrespuesta (para una cierta iluminación de excitación y un cierto valor de campo eléctrico aplicado). Asimismo, se han empleado los datos resultantes de esas medidas (en particular, la densidad de corriente fotoinducida, J_{ph}) para un ulterior análisis teórico de la evolución de los parámetros involucrados en la fotogeneración (la eficiencia cuántica primaria, ϕ_0 , y la distancia de termalización, r_0) como función de la composición, con la idea de encontrar el significado físico de su comportamiento.

La caracterización del material fotoconductor sol-gel, incluida la parte relativa al proceso de fotogeneración de la carga, se ha realizado a través de los experimentos de fotoconductividad (PC) ya que, aunque se ha demostrado que la descarga xerográfica (XD) es la técnica más precisa para

determinar la eficiencia de fotogeneración de portadores,[IV.15,IV.34,IV.35] puede obtenerse información sobre las propiedades de transporte y de atrapamiento en los materiales de manera sencilla mediante experimentos de PC. Debido a estos procesos adicionales, la eficiencia de fotocorriente obtenida a partir de los experimentos de PC puede desviarse de la eficiencia de fotogeneración de portadores de carga determinada por los experimentos de XD. El concepto de ganancia fotoconductora podría usarse para relacionar los resultados obtenidos por ambas técnicas.[IV.23,IV.36-IV.38] Asimismo, para obtener la información correspondiente al transporte, convendría realizar experimentos de TOF (*Time Of Flight*).[IV.7,IV.31] Por tanto, para un completo conocimiento de los procesos físicos que ocurren en el material sol-gel basado en PVK/TNF, habría que realizar una serie de experimentos adicionales que se encuentran actualmente en desarrollo (en el **apéndice VIII.6** se comenta más sobre este particular).

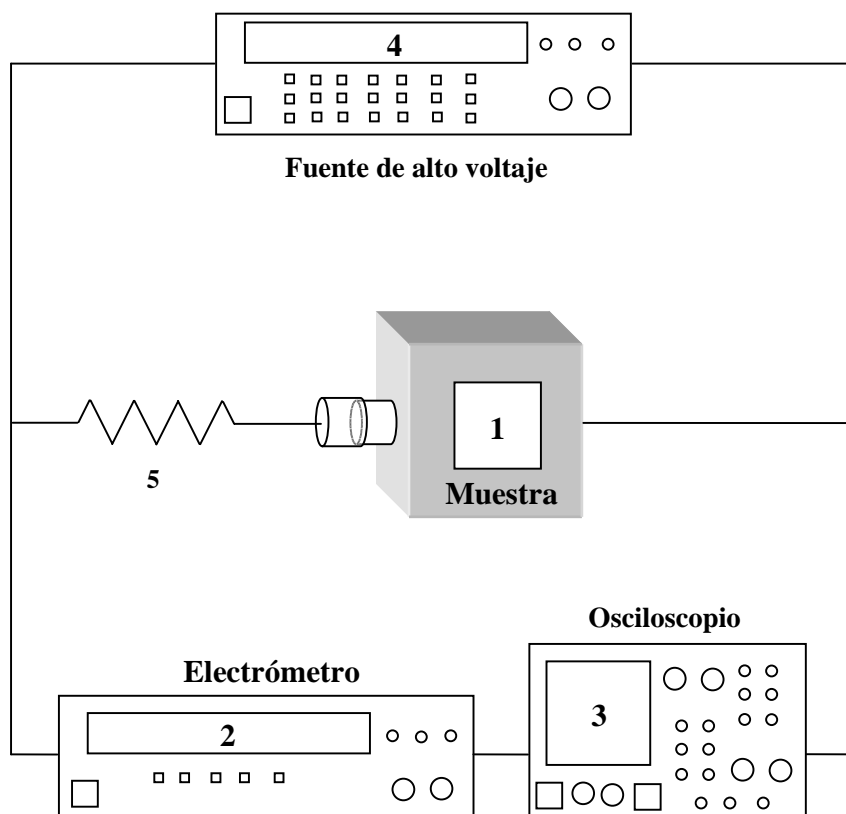


Figura IV.4. Representación esquemática del montaje utilizado para las medidas de fotoconductividad: 1) muestra dentro de una jaula de Faraday con ventanas de ITO transparente y circuito de alta resistencia, 2) Electrómetro de alta sensibilidad (*Keithley 6517A*), 3) Osciloscopio (*Hewlett Packard Infinium*), 4) fuente de alto voltaje con regulación de corriente, y 5) resistencia (10-20 M Ω). Siguiendo el montaje que se representa en la figura, la posición correspondiente a la parte superior era la de carga del condensador (muestra), mientras que la inferior era la de la lectura de la descarga, a través de la resistencia, producida por la iluminación.

A continuación, se describirá brevemente la técnica experimental que ha sido empleada para la caracterización, en términos de su fotorrespuesta, de los materiales sol-gel fotoconductores basados en PVK/TNF. Una de las formas en que puede caracterizarse el funcionamiento de un material fotoconductor es mediante la medida de su curva de respuesta en corriente frente a la luz, su fotorrespuesta. Es decir, considerando una configuración de condensador plano-paralelo con la muestra colocada entre las dos placas conductoras (como la que se muestra en la **Figura IV.3**), se trataría de conocer la corriente que pasa a través de la muestra por efecto de la iluminación, en función del campo eléctrico aplicado o, lo que es lo mismo, la fotoconductividad.[IV.8-IV.14] En el caso de este trabajo, las medidas de fotoconductividad fueron llevadas a cabo empleando una técnica conocida como “fotocorriente en voltaje directo” (DC), en la que se aplica sobre la muestra un voltaje continuo, seleccionado con el fin de obtener un campo eléctrico concreto y, posteriormente, se mide la componente de corriente inducida por la luz.[IV.2,IV.14,IV.31,IV.39] Como fuente de excitación luminosa se empleó un láser de Ar⁺ trabajando a 514 nm, 501 nm, 496 nm, 488 nm y 476 nm. En general, la longitud de onda de excitación ($\lambda_{excitación}$) empleada fue 514 nm, aunque se realizó un barrido en otra serie de longitudes de onda concretas a fin de evaluar espectralmente la fotorrespuesta del material. La irradiancia del láser fue siempre del orden de 8.5 mW/cm². Las medidas realizadas sobre ORMOSILES de NVC/TNF (antes de ser irradiados con luz UV; es decir, antes de formarse el PVK) se llevaron a cabo con la fuente de iluminación trabajando a 514 nm con la intención de evitar el proceso de polimerización durante las medidas, no deseado dado que se pretendía comparar el material antes y después de ser polimerizado.[IV.2]

La fotosensibilidad (S_{ph} en la **ec. IV.1**) se define como la fotoconductividad (σ_{ph} , que es la densidad de fotocorriente por unidad de campo eléctrico aplicado, J_{ph}/E), normalizada a la irradiancia (iluminación por unidad de área de material iluminado, I):[IV.14,IV.30]

$$S_{ph} = \frac{J_{ph}}{EI} = \frac{\sigma_{ph}}{I} \quad (\text{Ec. IV.1})$$

donde la densidad de fotocorriente (J_{ph}) es la componente de la corriente inducida por la irradiancia. El montaje experimental empleado para las medidas de la fotoconductividad, de la fotosensibilidad, según la técnica de “fotocorriente en voltaje directo” y que se muestra en la **Figura IV.4**, fue cuidadosamente seleccionado con el objetivo de evitar efectos de sinergia no deseados; es decir, puesto que la fotoconductividad puede depender de la irradiancia de iluminación (I) y de la temperatura (T), y para el estudio de la optimización del material se pretendía poder descartar efectos que no fueran estrictamente debidos a diferencias de composición, la irradiancia fue fijada a 8.5 mW/cm² y la caracterización se llevó a cabo en una sala limpia de clase 10000 para tener un ambiente de temperatura y presión controladas (20°C y presión normal, respectivamente). Básicamente, consiste en un sistema que permite alimentar la muestra con un cierto voltaje,

iluminarla y medir la descarga que se produce en el condensador, formado por la muestra, con un electrómetro de alta sensibilidad (*Keithley 6517A*) gracias a una resistencia de 10-20 M Ω . La forma en que se le aplica el campo a la muestra es fabricando un condensador en cuyo interior se encuentra el material fotoconductor, como el que se describió en el apartado experimental de este capítulo (**Figura IV.3**). De esta manera, se puede considerar constante el campo aplicado a lo largo de toda la muestra ($E = V/d$, siendo V el voltaje aplicado y d el espesor total del condensador fabricado con la muestra y el *Kapton*[®]). Dicho condensador se encuentra encerrado en una jaula de Faraday con dos ventanas de ITO, conductoras para proteger del ruido electromagnético externo, y transparentes para posibilitar la iluminación la muestra.[IV.40]

Para obtener valores de la eficiencia de fotogeneración, Φ , a partir de los valores de fotocorriente obtenidos de los experimentos de PC, se empleó la definición de Φ , que es el número de portadores de carga medidos por fotón incidente absorbido:[IV.41]

$$\Phi_{\text{exp}} = \frac{2hc}{e\lambda\alpha d} \frac{J_{\text{ph}}}{I} \quad (\text{Ec. IV.2})$$

donde c es la velocidad de la luz, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, h es la constante de Planck, α es el coeficiente de absorción, y d es el espesor de la muestra. El producto αd se incluye dada la baja absorción de la muestra a la longitud de onda de trabajo [$\alpha d \in (0.012 - 0.52)$], como puede observarse en la **tabla IV.1**.[IV.42] Además, se ha tenido en cuenta el camino medio recorrido por los portadores de carga generados en este tipo de medios de baja absorción (para una mejor comprensión de cómo se llega a esta expresión, consultar el **apéndice VIII.6.1**).[IV.7,IV.41,IV.42] Por tanto, para el análisis teórico de la eficiencia de fotogeneración según el modelo de L. Onsager, emplearemos como datos experimentales los resultantes de introducir en la **ecuación IV.2** la J_{ph} obtenida en los experimentos de PC.

IV.3. Desarrollos teóricos

IV.3.1. Modelo de L. Onsager.

Se han realizado multitud de estudios teóricos sobre la fotoconductividad en polímeros orgánicos en los que, en general, se ha considerado que tanto la eficiencia cuántica de la fotogeneración de carga, como la movilidad de los portadores foto-generados, dependen del campo eléctrico.[IV.7,IV.31] Dado que los materiales sol-gel basados en PVK/TNF fueron diseñados replicando los polímeros orgánicos (salvo por la matriz, su composición es muy similar a los materiales puramente orgánicos basados en los mismos compuestos fotoactivos), cabía esperar que también se presentara esta dependencia en los medios híbridos orgánicos-inorgánicos desarrollados durante este trabajo.[IV.7,IV.31]

El proceso de formación de la carga espacial puede dividirse en dos etapas: el proceso de generación del electrón-hueco seguido del transporte de uno de los tipos de portadores. A la creación de un par ligado electrón-hueco (excitón) tras la absorción de un fotón, puede seguirle un proceso de recombinación. Este proceso limita la creación de portadores libres que sean susceptibles de participar en el proceso de transporte y es, por tanto, una vía de pérdidas en la formación de carga espacial. En los materiales orgánicos, en general, y debido a que tienen una baja constante dieléctrica, el apantallamiento de la interacción tipo Coulomb entre el electrón y el hueco es pequeño, teniendo como resultado una baja eficiencia de fotogeneración a no ser que se le aplique un campo eléctrico considerablemente elevado que contrarreste la recombinación.* La eficiencia cuántica para la generación de portadores es, por tanto, fuertemente dependiente del campo que se aplique y aumenta al incrementar este.[IV.7,IV.31]

En el caso que se trata en este capítulo, para explicar la dependencia de la eficiencia de la fotogeneración de portadores libres de carga con el campo eléctrico y obtener, así, información sobre el proceso de generación de portadores, se analizaron los datos experimentales de la eficiencia de fotogeneración (ec. IV.2) con el modelo de L. Onsager de generación de carga. Este modelo, originariamente desarrollado para el estudio de la disociación de pares iónicos en electrolitos débiles bajo la aplicación de un campo eléctrico,[IV.3] ha servido para proporcionar una descripción más detallada del comportamiento fotoconductor de algunos fotoconductores orgánicos, en ocasiones, de composición similar a la de los medios sol-gel basados en PVK/TNF desarrollados a lo largo de este trabajo.[IV.31,IV.43]

* En general, cuanto menor es la constante dieléctrica relativa, menor es el apantallamiento tipo Coulomb y, por tanto, más sencilla es la recombinación de los pares creados; en consecuencia, menor es la eficiencia de generación. Por eso, al hablar de PR, hay que llegar a un acuerdo, porque aunque según su figura de mérito (Q) les favorezca que sus constantes dieléctricas sean bajas, no les beneficia del todo.

La eficiencia de fotogeneración, $\Phi(r_0, E)$, se define como el producto de la eficiencia cuántica de formación de pares termalizados (ligados térmicamente) y la probabilidad de disociación de estos y, como ya se ha mencionado, se interpreta en términos de un proceso en dos pasos. En el primer paso, una fracción de los fotones absorbidos produce pares termalizados con una eficiencia cuántica primaria, ϕ_0 (es decir, ϕ_0 corresponde a la fracción de fotones absorbidos que generan pares electrón-hueco ligados térmicamente). En el segundo paso, los pares termalizados generados pueden recombinarse o separarse para formar un electrón libre y un hueco libre. A. Mozumder[IV.44] dio una buena aproximación numérica para describir la eficiencia cuántica de L. Onsager, $\Phi(r_0, E)$, en términos de una suma infinita, de manera que, en presencia de un campo eléctrico (E), y asumiendo que la distribución espacial inicial de las distancias entre los portadores de un determinado par $[g(r, \theta)$, donde θ es el ángulo polar] es una función isotrópica, $\delta [g(r, \theta) = \delta(r - r_0)/4\pi r_0^2]$, [IV.23, IV.45] $\Phi(r_0, E)$ vendría dada por:

$$\Phi(r_0, E) = \phi_0 \left(1 - \frac{1}{2\xi} \sum_{j=0}^{\infty} A_j(\eta) A_j(2\xi) \right) \quad (\text{Ec.IV.3})$$

donde

$$A_{j+1}(\eta) = A_j(\eta) - \frac{\eta^{j+1} e^{-\eta}}{(j+1)!} \quad (\text{Ec.IV.4})$$

$$A_0(\eta) = 1 - e^{-\eta} \quad (\text{Ec.IV.5})$$

y $\eta = e^2/\epsilon k T r_0$, $2\xi = e E r_0/kT$, r_0 es la distancia inicial de termalización de los pares (longitud de termalización entre el electrón y el hueco ligados), k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, e es la carga elemental y ϵ es la constante dieléctrica ($\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$). [IV.46] La constante dieléctrica relativa de las muestras (**Tabla IV.1**) se determinó mediante la medida de la capacidad (*Philips PM6303A automatic RCL meter*) de unos condensadores que se prepararon con las diferentes muestras de material fotoconductor sol-gel basado en PVK/TNF que han sido preparadas en este trabajo. Para ello, se depositaron dos muestras de $4\mu\text{m}$, aproximadamente (mediante la técnica de *spin coating*) sobre dos substratos de vidrio con un recubrimiento conductor, ITO, de manera que se formaba un condensador plano-paralelo con una porción de muestra de unas $8\mu\text{m}$ entre medias. Como en estas condiciones la capacidad, C , responde a $C = \epsilon S/d$, donde ϵ es la constante dieléctrica ($\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$), S el área del condensador y d la distancia entre placas (que, en este caso, será el espesor de la muestra), de la medida de la capacidad se obtenía la constante dieléctrica relativa, ϵ_r . [IV.45]

Desarrollando la serie de la **ec. IV.3**, $\Phi(r_0, E)$, puede verse que la disociación de los portadores mediante la aplicación de un campo eléctrico es mucho más sencilla cuando el radio de

termalización es grande; es decir, cuando la interacción Coulomb es débil debido a la separación entre los portadores. De igual forma, puede verse que la eficiencia de fotogeneración es elevada cuando la interacción está muy apantallada (ϵ es grande). A pesar de que este modelo describe razonablemente bien la dependencia con el campo de los procesos de fotogeneración en muchos de los fotoconductores orgánicos, como es el caso del PVK, pueden producirse procesos de fotogeneración extrínsecos más complejos que involucren reacciones del estado excitado con un estado donador-aceptor, previos a la ionización de un par electrón-hueco (caso que no cubriría el modelo de L. Onsager).[IV.7]

Típicamente, el modelo de L. Onsager ha sido aplicado a los datos provenientes de los experimentos de XD debido a que las medidas de PC se ven influenciadas no sólo por la eficiencia de fotogeneración de portadores de carga sino que, además, también por las características del subsiguiente transporte y atrapamiento de los portadores en el material.[IV.14,IV.15] Sin embargo, como ha sido sugerido en la literatura, el valor de la eficiencia cuántica absoluta resultante de las medidas de XD es susceptible de ser comparada con la eficiencia de generación de fotocorriente resultante de las medidas de PC teniendo en cuenta la densidad de trampas del material.[IV.15] Además, cuando se trata de comparar muestras de similar naturaleza, el análisis a partir del modelo de L. Onsager de las medidas de PC resulta de gran interés pues permite, a través de la evolución de ϕ_0 y r_0 , extraer información muy valiosa sobre los procesos de fotogeneración de corriente y sobre cómo son estos en función de la composición del material analizado. Por esta razón, los datos experimentales que serán analizados con el modelo de L. Onsager serán los obtenidos de introducir en la ec. IV.2 los valores de la densidad de corriente fotogenerada, J_{ph} , resultante de los experimentos de PC, como se comentaba en el apartado experimental.

IV.4. Resultados y discusión.

En este apartado se van a mostrar los resultados de mayor relevancia obtenidos durante la caracterización de los materiales sol-gel fotoconductores basados en PVK/TNF. También se mostrarán los resultados correspondientes a haber analizado la eficiencia de fotogeneración experimental (obtenida a partir de los experimentos de PC) con el modelo de L. Onsager, así como la evolución de los parámetros característicos del ajuste, ϕ_0 y r_0 , como función de la composición de las muestras.

IV.4.1. Fotoconductividad.

El parámetro fundamental que ha sido empleado para la caracterización del comportamiento fotoconductor de las redes interpenetradas de PVK/TNF y sílice (IPNs) preparadas por el método sol-gel, ha sido la fotosensibilidad (S_{ph}). Como puede observarse en **ec. IV.1**, da una idea de la capacidad fotoconductora por unidad de irradiancia incidente en el medio bajo estudio. A fin de estudiar el efecto de la formación de las IPNs, se compararon los valores de la S_{ph} antes y después de realizar el curado con luz UV. Posteriormente, se realizó un estudio de la fotorespuesta como función de la longitud de onda empleada para la excitación (respuesta espectral). Por último, la fotosensibilidad fue evaluada tanto en muestras en las que se variaba la proporción molar de NVC respecto a GPTMS como en muestras en las que se variaba la de TNF respecto a NVC.

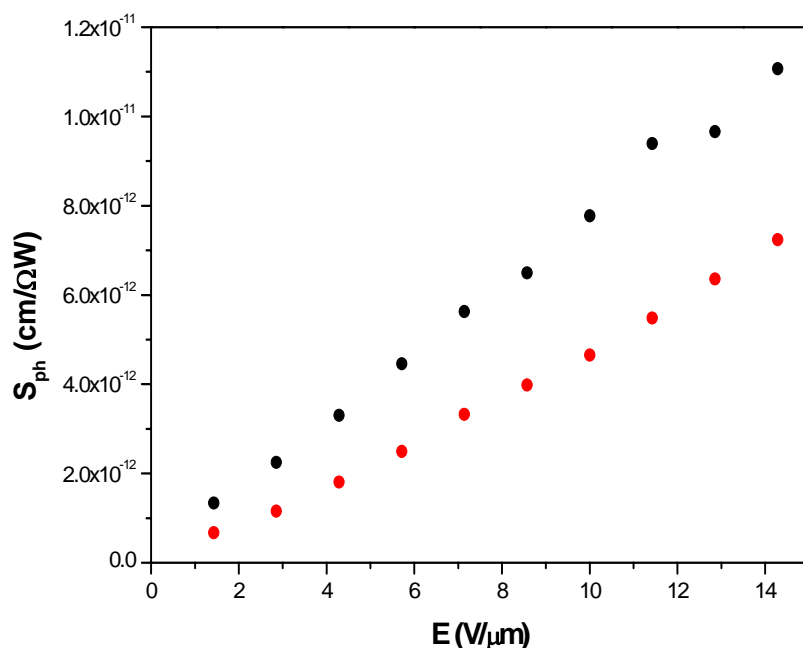


Figura IV.5. Fotosensibilidad como función del campo eléctrico aplicado de los materiales sol-gel basados en NVC/TNF (círculos rojos) y de los basados en PVK/TNF (círculos negros), medida con una luz de excitación de 514nm.

Para poder realizar los experimentos de PC con corrección, había que asegurar el bloqueo de los portadores en el contacto. Es decir, había que garantizar que no se producía inyección de portadores desde los electrodos. Para conseguirlo, se empleó una cinta de *Kapton*, de gran resistividad, para aislar el fotoconductor sol-gel con el que se formó el condensador plano-paralelo, de manera que la interfaz entre el medio sol-gel y el *Kapton* actuaba de contacto “blocante”. La verificación de este comportamiento se extrajo del hecho de que, incluso aunque las funciones de trabajo de los electrodos superior e inferior son distintas, al realizar pruebas de PC en directo y en inverso (con el contacto como el que se muestra en la **Figura IV.3**, que es a lo que hemos denominado “en voltaje directo”, y cambiando la polaridad), no hubo señal alguna de asimetría o de rectificación (no se observaron cambios sustanciales en la fotorrespuesta al cambiar la polaridad del voltaje aplicado y, por tanto, no mostró comportamiento de fotodiodo).

IV.4.1.1. Estudio de la fotosensibilidad para muestras basadas en NVC/TNF y en PVK/TNF.

El material sol-gel codificado como PVK(12%)/TNF(6%), es decir, en muestras que ya habían sufrido el proceso de polimerización/curado con la lámpara UV que se comenta en el apartado experimental (formándose, por tanto, la IPN) y que había sido obtenida a partir de una disolución con un 12% molar de NVC (respecto a GPTMS) y un 6% molar de TNF (respecto a NVC), mostraba una fotosensibilidad de 1.1×10^{-11} cm/ Ω W para un campo aplicado de ≈ 12 V/ μ m.[IV.2,IV.32] La mejora en la fotosensibilidad que se obtuvo una vez formada la IPN de PVK/SiO₂ fotoconductora comparada con la muestra antes de ser polimerizada (el material sol-gel NVC(12%)/TNF(6%) antes de la iluminación UV) resultó ser de un 50% (**Figura IV.5**).[IV.2,IV.32] El incremento debe estar relacionado con la ventaja que supone para el transporte de los portadores de carga el hecho de producirse a través del medio continuo formado por las cadenas de PVK. Además, estos materiales basados en carbazol muestran mayor estabilidad (se observó una lectura menos ruidosa en el electrómetro) en la señal de fotocorriente después de ser polimerizados; es decir, cuando el material ya se puede considerar formado por una red interpenetrada de PVK/TNF y sílice.[IV.42]

Por otra parte, el diseño de la matriz, empleando GPTMS como precursor sol-gel, fue hecho pensando en favorecer el transporte de carga a través de ella. Mientras que en otros materiales preparados por el método sol-gel, el transporte de carga se puede ver impedido por los grupos silanol de la superficie de los poros (que pueden ser considerados como impurezas que, como es bien sabido, se comportan como centros atrapadores para los huecos),[IV.47] en nuestro caso, se apantalla el transporte de huecos respecto a los grupos silanol de los poros de la matriz por medio de la presencia de grupos glicidoxipropil (provenientes de la hidrólisis y la condensación del

GPTMS). Los grupos glicidoxipropil se encargan de proporcionar un entorno local que aísla la red de PVK del esqueleto de sílice, lo que a priori favorece la movilidad de los portadores de carga gracias a una mayor distancia entre sus niveles energéticos y los niveles disponibles asociados a las trampas, grupos silanol, y creemos son los responsables del aumento de la fotosensibilidad respecto a otros medios sol-gel.

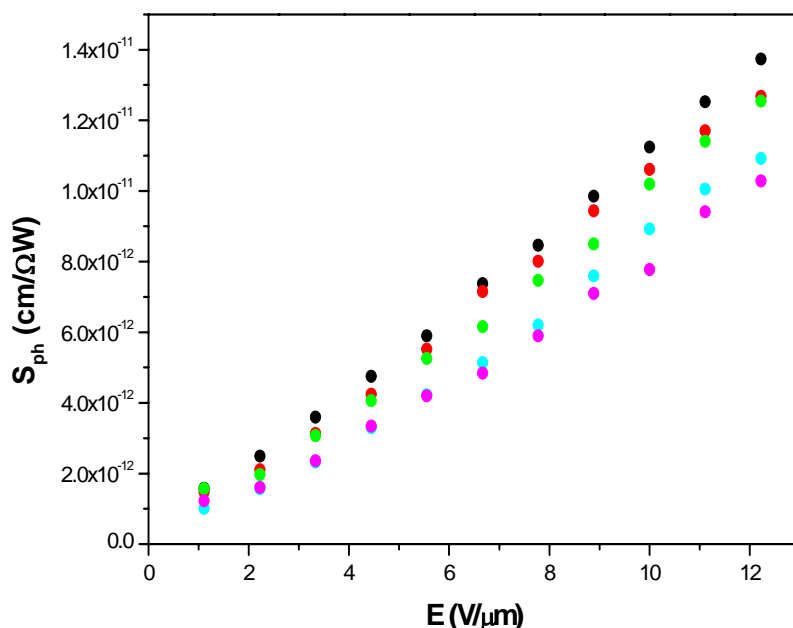


Figura IV.6. S_{ph} de las muestras sol-gel fotoconductoras tipo PVK(12%)/TNF(6%) en función del campo eléctrico aplicado y para las siguientes longitudes de onda de la luz de excitación: 514 nm (círculos magenta), 501 nm (círculos cian), 496 nm (círculos verdes), 488 nm (círculos rojos) y 476 nm (círculos negros).

IV.4.1.2. Estudio de la fotosensibilidad como función de la longitud de onda de excitación (respuesta espectral).

En general, no se ha encontrado que la dependencia de la fotorrespuesta de los materiales fotoconductores (los basados en PVK/TNF) con la longitud de onda empleada para la excitación sea muy significativa.[IV.15,IV.24] Sin embargo, sí existe cierta dependencia en los materiales desarrollados en este trabajo: en el caso de las muestras sol-gel fotoconductoras tipo PVK(12%)/TNF(6%), el uso de longitudes de onda cortas, 476 nm frente a 514 nm (**Figura IV.6**), resultó en un incremento de $\approx 30\%$ en la fotorrespuesta del material.[IV.2,IV.32] Este comportamiento ya ha sido asignado en otras ocasiones a una absorción de fotones por parte del complejo de transferencia de carga PVK/TNF ligeramente mejor a 476 nm que a 514 nm (**Figura IV.2**).[IV.42,IV.48]

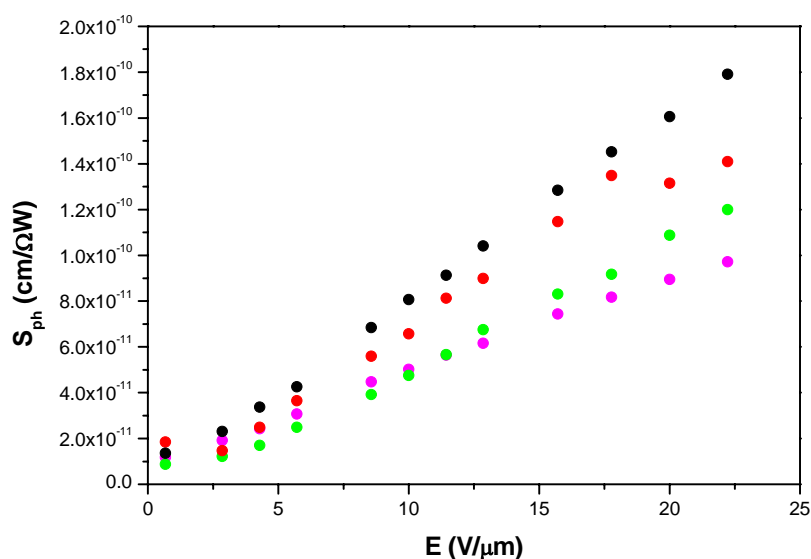


Figura IV.7. Curvas de fotosensibilidad (S_{ph}), como función del campo eléctrico aplicado y medidas a 514 nm, para muestras que contienen un 0.21% TNF y 3.6% (círculos verdes), 7% (círculos rojos), 12% (círculos negros) y 20% (círculos magenta) de NVC en la disolución inicial.

Tabla IV.1. Parámetros característicos de las muestras fotoconductoras sol-gel basadas en PVK/TNF presentadas en este trabajo: producto del coeficiente de absorción y el espesor, αd , constante dieléctrica relativa, ϵ_r , fotosensibilidad, S_{ph} (**ec. IV.1**), valor experimental de la eficiencia de fotogeneración, Φ_{exp} (**ec. IV.2**) y resultado del ajuste de la eficiencia de fotogeneración al modelo de L. Onsager (r_0 y ϕ_0).

%NVC/%TNF ^a	αd ^b	ϵ_r	S_{ph} ^c (cm /ΩW)	Φ_{exp} ^d	r_0 (Å) ^e	ϕ_0 ^e
12 / 6	0.520	1.75	1.88×10^{-11}	2.7×10^{-5}	40.24	9.0×10^{-4}
12 / 1	0.086	1.56	2.54×10^{-11}	2.2×10^{-4}	43.35	0.007
12 / 0.5	0.046	1.42	6.60×10^{-11}	1.1×10^{-3}	47.30	0.029
12 / 0.25	0.021	1.33	1.07×10^{-10}	3.8×10^{-3}	51.05	0.078
12 / 0.21	0.018	1.32	1.79×10^{-10}	8.1×10^{-3}	61.07	0.067
12 / 0.18	0.015	1.29	3.38×10^{-10}	1.9×10^{-2}	66.10	0.120
12 / 0.1	0.012	1.29	1.42×10^{-10}	1.0×10^{-2}	62.14	0.079
20 / 0.21	0.013	2.06	9.71×10^{-11}	6.1×10^{-3}	39.79	0.114
7 / 0.21	0.024	1.26	1.41×10^{-10}	5.0×10^{-3}	67.96	0.031
3.6 / 0.21	0.034	1.22	1.20×10^{-10}	1.5×10^{-3}	64.26	0.011

^a En la disolución inicial (como se explica en el apartado experimental).

^b Medido a 514 nm.

^c Obtenido a partir de la **ec. IV.1** (la J_{ph} fue medida con un campo aplicado de ≈ 22.2 V/μm).

^d Obtenido a partir de la **ec. IV.2** a 20 V/μm.

^e Determinados a partir del mejor ajuste al modelo de L. Onsager (**ec. IV.3**).

IV.4.1.3. Estudio de la fotosensibilidad para muestras con diferentes relaciones PVK/RSiO_{1.5}.

Para optimizar el rendimiento fotoconductor del medio sol-gel basado en PVK/TNF, su fotorrespuesta, se investigó cómo el comportamiento fotoconductor de los materiales desarrollados se veía modificado al ir variando la concentración de PVK con respecto a la cantidad de precursor empleado. La **Figura IV.7** muestra la fotosensibilidad como función del campo eléctrico aplicado ($\lambda_{excitación} = 514nm$) de una serie de materiales fotoconductores sol-gel con un contenido fijo de TNF con respecto al PVK (0.21%) y distintos contenidos de PVK; en particular, 3.6, 7, 12 y 20 %NVC [(moles NVC/moles GPTMS) en la disolución inicial $\times 100$].[IV.1,IV.32] Puede observarse que el incremento en el contenido de PVK resulta en un incremento de la fotosensibilidad hasta que se alcanza un valor del orden del 12% (moles NVC/moles GPTMS $\times 100$). Un aumento mayor de la cantidad de PVK (NVC fotopolimerizado) se traduce en una disminución del rendimiento fotoconductor (fotorrespuesta).[IV.42]

Aunque se seleccionó 12% como la concentración de NVC más apropiada para el posterior estudio de la optimización del material con el contenido de TNF (esta cantidad de NVC proporcionaba la mayor S_{ph} (Tabla IV.1 y Figura IV.7), además del simultáneo valor elevado de ϕ_0 y r_0 , como se verá posteriormente), es importante señalar que con la sola inclusión de una pequeña cantidad de NVC, 3.6%, el material sol-gel fotoconductor resultante presentaba una fotosensibilidad notablemente elevada comparada con la de los materiales clásicos.[IV.42]

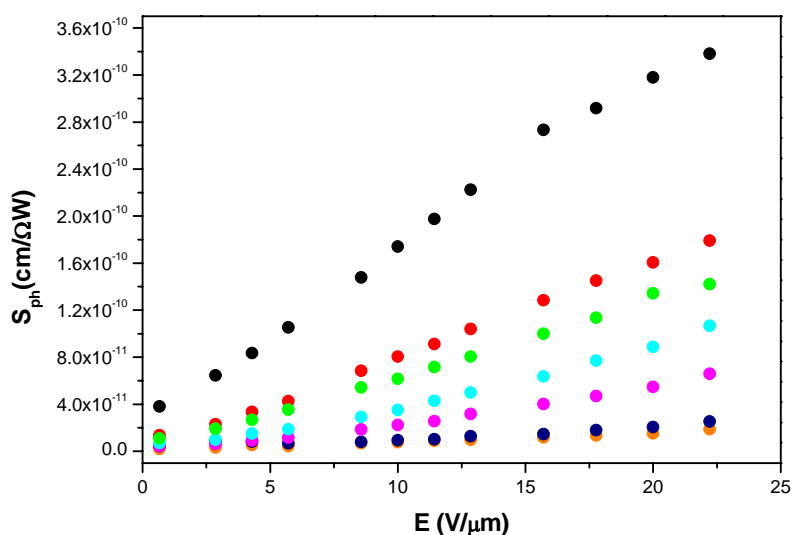


Figura IV.8. Curvas de fotosensibilidad (S_{ph}), como función del campo eléctrico aplicado y medidas empleando una luz de excitación de 514nm, para muestras que contienen un 12% NVC y 6% (naranja), 1% (azul oscuro), 0.5% (magenta), 0.25% (cian), 0.21% (rojo) 0.18% (negro) y 0.1% (verde) de TNF en la disolución inicial.

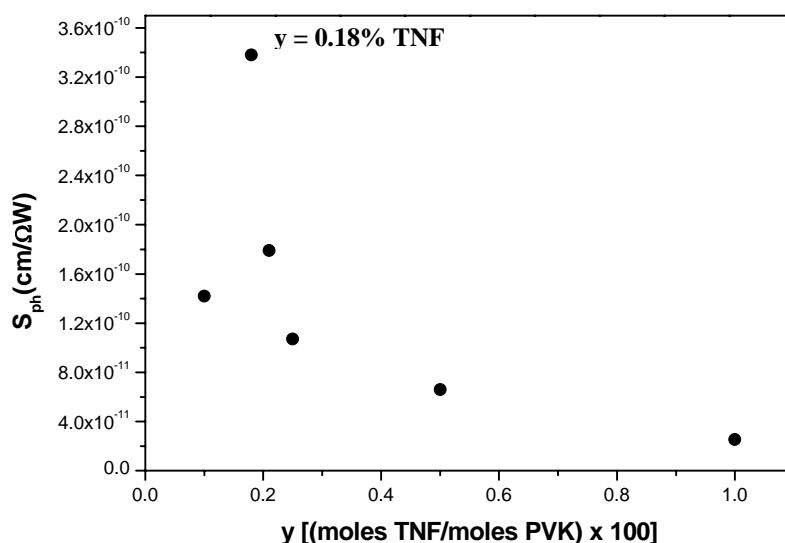


Figura IV.9. Curva de la evolución de la fotosensibilidad de muestras que contienen un 12% NVC y distintos contenidos de TNF (%) para un valor fijo de campo eléctrico aplicado ($E \approx 22 \text{ V}/\mu\text{m}$) y una luz de excitación de 514nm.

Tabla IV.2. Valores de fotosensibilidad, S_{ph} , para materiales fotoconductores preparados a partir de distintas aproximaciones y calculadas, en todos los casos, a campos $E \geq 22 \text{ V}/\mu\text{m}$.

$S_{ph} \text{ (cm}/\Omega\text{W)}$	Tipo de material	Referencia
3.38×10^{-10}	PVK/TNF/SiO ₂ IPN	PVK(12)/TNF(0.18) ¹
10^{-11}	PVK:DCST o CEST (Cromóforo):BBP:C ₆₀	[IV.13]
10^{-12}	PC ² PVK/nanocristales CdS o C ₆₀	[IV.14]
10^{-14}	PC ² PVK/ECZ/TNF/cromóforo	[IV.15]
10^{-10}	PC ² PVK/TNF/cromóforo	[IV.48]
10^{-11}	PC ² totalmente funcionalizado	[IV.49]
10^{-14}	Sol-gel con unidades discretas de carbazol	[IV.30]
10^{-10}	PC ² PVK/ECZ/C ₆₀ / cromóforo	[IV.41]
10^{-12}	Polímeros dopados con metales de transición	[IV.50]
10^{-13}	Materiales moleculares PM-1/PH-1 o PH-2/TNF	[IV.51]

¹ [IV.42]

² PC: compuesto polimérico

IV.4.1.4. Estudio de la fotosensibilidad para muestras con distintas relaciones PVK/TNF.

Una vez estudiada la fotorrespuesta del material como función de la relación entre el PVK y el RSiO_{1.5}, el siguiente paso en la optimización del medio fotoconductor desarrollado era conseguir

el balance más adecuado entre los compuestos que forman el complejo de transferencia de carga (CTC); es decir, entre el PVK y el TNF. Como se puede observar en las **Figuras IV.8 y IV.9**, se obtuvo un notable aumento en la fotosensibilidad al disminuir la cantidad de TNF, hasta 0.18% [(moles TNF/moles PVK) \times 100]. Por debajo de esta cantidad no se mejoró la fotorrespuesta del medio. De hecho, la fotosensibilidad del material sol-gel PVK(12%)/TNF(0.18%), $S_{ph} \approx 3.4 \times 10^{-10}$ cm/ Ω W a un campo de $E \approx 22$ V/ μ m (**Tabla IV.1**), está en el mismo orden que los valores máximos de fotosensibilidad que han sido publicados para cualquier material fotoconductor basado en PVK/TNF (**Tabla IV.2**). En general, la mejora en la fotosensibilidad al disminuir la concentración de TNF se le ha achacado, típicamente, a un favorecimiento del transporte de los portadores de carga más que a un aumento en la eficiencia de formación de los CTC.[**IV.12,IV.42**]

A lo largo de todo este estudio, cabe destacar el bajo nivel de corriente de oscuridad que se obtuvo en las medidas de fotoconductividad. En particular, en el caso de las muestras PVK(12%)/TNF(0.18%), J_{dark} fue $\approx 10^{-13}$ A/cm² cuando no se aplicaba campo eléctrico externo y $\approx 10^{-9}$ A/cm² cuando se aplicaba un campo de valor moderado de 10 V/ μ m. Este bajo nivel de corriente de oscuridad es importante ya que, en general, resulta muy deseable que los materiales fotoconductores presenten una actividad conductora prácticamente nula bajo condiciones de ausencia de iluminación, para que el contraste de corrientes respecto al caso en que se ilumina sea máximo y, por tanto, la S_{ph} sea tan elevada como sea posible, **ec. IV.1.[IV.14,IV.52]** También conviene señalar que el material presenta cierta fotorrespuesta aún en el caso de no aplicarse campo eléctrico externo ($J_{ph} \approx 10^{-13}$ A/cm², para una irradiancia de unos 3mW/cm²). Este comportamiento puede ser explicado en términos de la generación de un débil gradiente de portadores de carga fotoexcitados a través de la muestra como consecuencia de una absorción preferente de la luz en las primeras capas de la película de material fotoconductor: el pequeño campo eléctrico podría ser suficiente para arrastrar los portadores foto-generados.[**IV.2,IV.52**]

Tabla IV.3. Parámetros resultantes del ajuste al modelo de L. Onsager (ϕ_0 y r_0) y eficiencia de fotogeneración obtenida experimentalmente (Φ_{exp} , **ec. IV.2**, a 20V/ μ m) para las muestra sol-gel PVK(12%)/TNF(6%) y PVK(12%)/TNF(0.18%), y para una muestra polimérica clásica de PVK/TNF.[**IV.45**]

Muestra	ϕ_0	r_0 (Å)	Φ_{exp}
PVK/TNF(6%) orgánico	2.3×10^{-1}	25.0	4.0×10^{-3}
PVK/TNF(6%) sol-gel	9.0×10^{-4}	40.2	2.7×10^{-5}
PVK/TNF(0.18%) sol-gel	1.1×10^{-1}	68.4	1.9×10^{-2}

En la **Tabla IV.3**, se muestran, entre otros datos, los valores de eficiencia de fotogeneración, Φ_{exp} en **ec. IV.2**, para el caso de una muestra de fotoconductor sol-gel PVK(12%)/TNF(6%) y para una PVK(12%)/TNF(0.18%), al haber aplicado sobre ellas un campo eléctrico moderado ($E \approx 20\text{V}/\mu\text{m}$). Comparando el material sol-gel con un material fotoconductor polimérico puramente orgánico con una concentración de TNF cuya relación molar respecto a PVK sea similar (es decir, 6%),[**IV.46**] el menor valor de Φ obtenido en el caso de la muestra sol-gel puede ser explicado por el hecho de haber sido obtenido a partir de medidas de fotoconductividad (PC) en vez de hacerlo a partir de medidas de descarga xerográfica (XD), teniendo en cuenta que las medidas de PC, como ya se ha comentado, se ven afectadas por la influencia de la densidad de trampas, vía de pérdidas para la fotocorriente.[**IV.23,IV.34,IV.35,IV.46**] El descenso del contenido de TNF desde el 6% al 0.18% en la preparación de los materiales sol-gel fotoconductores se traduce en un aumento muy notable en la eficiencia de fotogeneración, Φ_{exp} . Para comprobar si este comportamiento es una consecuencia de una mejora en alguno de los pasos del proceso de fotogeneración, debe analizarse el ajuste de la eficiencia de fotogeneración al modelo de L. Onsager.[**IV.42**]

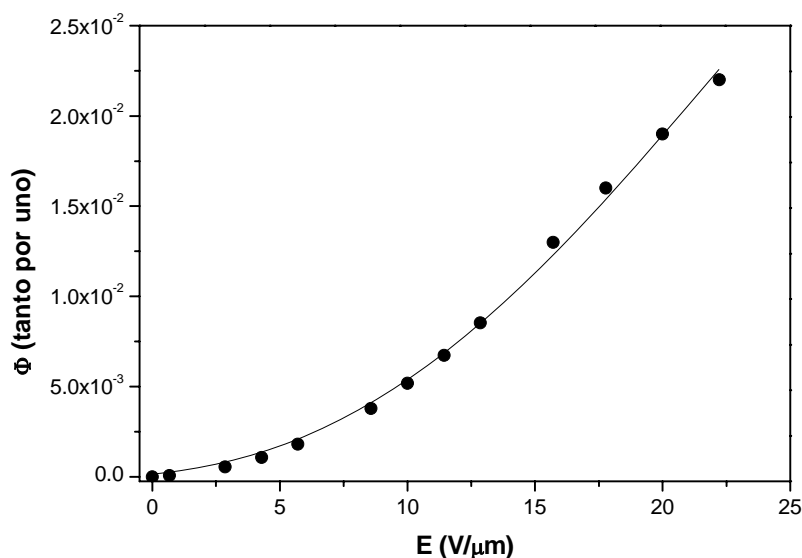


Figura IV.10. Ejemplo de ajuste al modelo de L. Onsager: ajuste de la eficiencia de fotogeneración obtenida experimentalmente, Φ_{exp} en **ec. IV.2** (símbolos), para una muestra PVK(12%)/TNF(0.18%), al modelo de L. Onsager, **ec. IV.3** (línea).

IV.4.2. Modelo de L. Onsager para el estudio de la eficiencia de fotogeneración.

Una vez realizadas las medidas de PC, los valores de la densidad de corriente fotoinducida (J_{ph}) obtenidos fueron empleados para, a través de la **ec. IV.2**, obtener datos experimentales de la

eficiencia de fotogeneración, Φ_{exp} . La **Figura IV.10** muestra cómo se ajustan los valores experimentales de eficiencia de fotogeneración obtenidos mediante experimentos de PC al modelo de L. Onsager. Los resultados del análisis con dicho modelo se muestran a continuación.

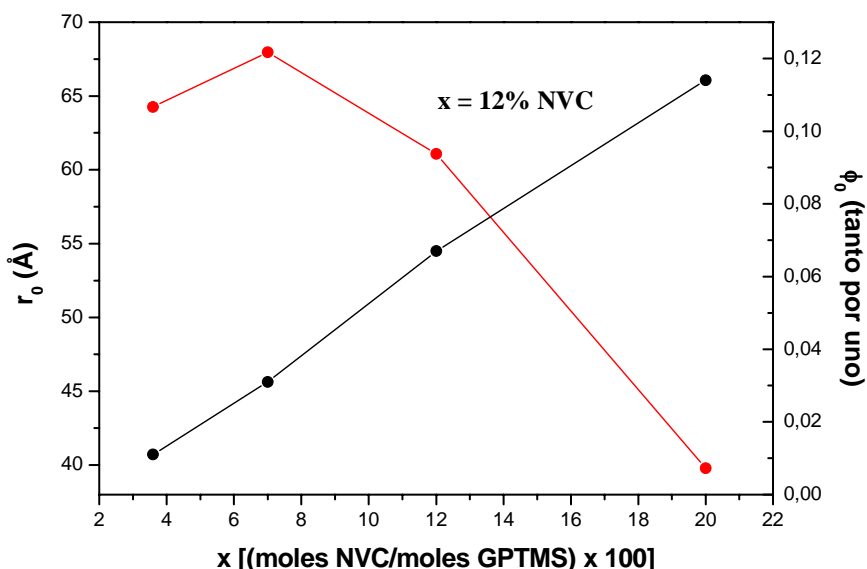


Figura IV.11. Curva de evolución de los parámetros de L. Onsager como función de la relación NVC/GPTMS en la disolución inicial para un valor fijo de la relación molar TNF/NVC (0.21%): r_0 (negro) y ϕ_0 (rojo).

IV.4.2.1. Aplicación del modelo de L. Onsager a muestras con diferentes relaciones PVK/RSiO_{1.5}.

Los valores de ϕ_0 y r_0 obtenidos como resultado del ajuste de los valores experimentales de la eficiencia de fotogeneración, Φ_{exp} , **ec. IV.2**, al modelo de L. Onsager, **ec. IV.3**, se presentan en la **Tabla IV.1**. En la evolución de la eficiencia con la relación NVC/GPTMS (para una relación TNF/NVC fija), puede observarse que se alcanza su máximo valor en el caso en que tanto ϕ_0 como r_0 toman un valor moderadamente alto [PVK(12%)/TNF(0.21%)]. Como ya se ha comentado, este fue el contenido de PVK escogido para la optimización del material como función de la relación TNF/NVC, para una relación fija NVC/GPTMS, ya que coincidía con el de mayor fotorrespuesta.

Las tendencias de ϕ_0 es tal que a medida que aumenta la concentración inicial de NVC, ϕ_0 aumenta, lo que parece razonable dado que la inclusión de mayor cantidad de NVC debe aumentar la probabilidad de formar complejos de transferencia de carga, CTCs, y por tanto, hacer aumentar a su vez Φ_{exp} (**Figura IV.11**). No obstante, dicho aumento en la cantidad de NVC también incluye cierta cantidad de trampas potenciales para los pares termalizados y, por ello, puede disminuir Φ_{exp} . Resulta claro, por tanto, que para obtener muestras con una elevada eficiencia de fotogeneración,

Φ_{exp} , es necesario alcanzar un compromiso en cuanto a la cantidad de NVC, es decir, que sea lo suficientemente grande como para tener gran cantidad de portadores de carga y que sea lo suficientemente pequeña como para evitar la recombinación de los pares termalizados en los primeros momentos del proceso de transporte por efecto de las trampas. Esta es la razón por la que las eficiencias de fotogeneración no eran máximas con la máxima cantidad de NVC que se probó.[IV.42]

Sin embargo, el hecho de que a medida que se aumente la cantidad de NVC r_0 disminuya, no resulta tan intuitivo. Y no solo eso: a la hora de comparar los resultados correspondientes a estos parámetros de ajuste con los obtenidos para una muestra puramente orgánica clásica, se observa que r_0 , no solo toma valores bastante mayores en el caso de las muestras sol-gel (entre 40 y 70 Å) que los obtenidos en otras muestras preparadas clásicamente, puramente orgánicas, para las que los valores suelen estar entre 20 y 40 Å,[IV.23,IV.46] sino que además, r_0 no sigue la tendencia clásica; es decir, no ocurre que los mayores valores de r_0 correspondan a los máximos de Φ en condiciones de bajo campo eléctrico aplicado (Tablas IV.1 y IV.3).[IV.46]. Estas discrepancias pueden deberse al hecho de estar empleando el valor macroscópico de la constante dieléctrica relativa, ϵ_r , a la hora de ajustar los datos experimentales al modelo de L. Onsager. Se ha sugerido que el valor macroscópico de ϵ_r puede ser diferente del valor local, dado que el proceso de fotogeneración se considera un fenómeno de corto alcance. En tal caso, el valor de ϵ_r sería distinto del valor macroscópico.[IV.15] Para verificar si la tendencia o, al menos, el valor elevado de r_0 , podían ser explicados de esta manera, se realizó un ajuste con valores de ϵ_r distintos del medido. El ajuste al modelo de L. Onsager empleando, como se sugiere en [IV.15], un valor mayor de la constante dieléctrica relativa que el experimentalmente medido, que fue $\epsilon_r = 1.75$ para una muestra PVK(12%)/TNF(6%), es decir, empleando por ejemplo $\epsilon_r = 2.30$, valor parecido al que suelen presentar las muestras puramente orgánicas con un contenido similar de TNF, resulta en unos valores de ϕ_0 y r_0 de 7.8×10^{-3} y 25.0 Å, respectivamente. Puede observarse que, comparando con una muestra puramente orgánica clásica (Tabla IV.3), aunque r_0 de la muestra sol-gel ahora pasa a tener el mismo valor que el mostrado por aquellas, ϕ_0 se mantiene en un valor bastante inferior.[IV.23,IV.46] En este caso, podría estar justificado que el valor de la eficiencia primaria, ϕ_0 , fuera así de bajo en el caso del material sol-gel respecto al puramente orgánico, dado que la eficiencia de fotogeneración, Φ_{exp} , también es más baja en el caso del material fotoconductor sol-gel (Tabla IV.3). No obstante, que el valor de ϕ_0 sea tan bajo (cuatro órdenes de magnitud frente a los dos en que difieren las eficiencias de fotogeneración), sugiere que ϕ_0 debe, de alguna manera, estar reflejando no sólo la eficiencia cuántica de formación de pares termalizados sino, además, alguna

información sobre el proceso de recombinación a “largo-alcance” resultante de la existencia de trampas en el material,[IV.42] como se comentará en el apartado siguiente.

IV.4.2.2. Aplicación del modelo de L. Onsager a muestras con diferentes relaciones PVK/TNF.

Al igual que en la sección anterior, los valores de ϕ_0 y r_0 se obtuvieron como resultado del ajuste de la eficiencia de fotogeneración experimental, Φ_{exp} en la **ec. IV.2**, al modelo de L. Onsager, **ec. IV.3**. En este caso, puede observarse que comparando muestras sol-gel con diferentes contenidos de TNF para una relación NVC/GPTMS fija [es decir, PVK(12%)/TNF(y), con $y = 6, 1, 0.5, 0.25, 0.21, 0.18$ y 0.1%], r_0 sí que sigue la tendencia clásica; es decir, un aumento de r_0 se corresponden con un valor mayor de Φ en condiciones de bajo campo eléctrico aplicado (**Tabla IV.1** y **Figura IV.12**).[IV.44,IV.46] Téngase en cuenta que valores grandes de r_0 manifiestan que los procesos de recombinación no son dominantes, por lo que los portadores de carga generados mejorarían la fotoconductividad del material.

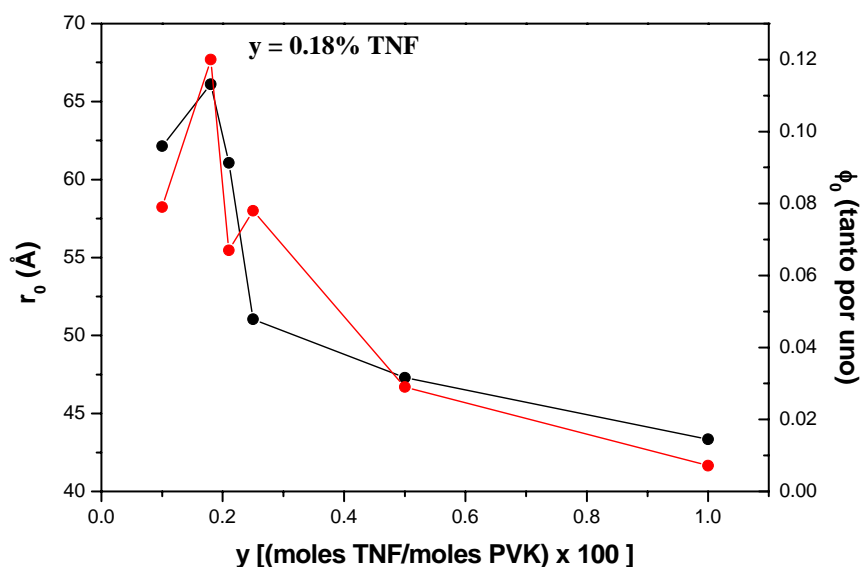


Figura IV.12. Curvas de evolución de los parámetros de ajuste al modelo de L. Onsager como función de la relación TNF/NVC en la disolución inicial y para una relación fija de NVC/GPTMS del 12%: r_0 (negro) y ϕ_0 (rojo).

La disminución del contenido de TNF desde un 6% a un 0.18% (relación molar TNF/NVC) en la preparación de los materiales fotoconductores sol-gel se ha traducido en un considerable aumento del valor de la eficiencia de fotogeneración, Φ , un factor 700 (**Tabla IV.1**), lo que concuerda con el aumento de la fotosensibilidad discutido en la **sección IV.4.1.2**. Se puede intentar dilucidar si este aumento es debido, efectivamente, a una mejora en la eficiencia del proceso de

fotogeneración a partir de los parámetros obtenidos del ajuste de Φ al modelo de L. Onsager. Dichos parámetros reflejan que las muestras con un 0.18% TNF cuentan con una mayor ϕ_0 , lo que significaría una mayor eficiencia en el proceso de fotogeneración que aquella con la que cuentan las muestras con elevado contenido en TNF (ϕ_0 aumenta al ir disminuyendo la cantidad de TNF, y es así hasta que se alcanza el 0.18 % TNF).

Sin embargo, el incremento de ϕ_0 vuelve a ser considerablemente elevado: comparando una muestra puramente orgánica clásica con un 6% TNF con una sol-gel con un 0.18% TNF (**Tabla IV.3**), resulta paradójico que ϕ_0 aumente en el caso de la sol-gel aún cuando la disminución de TNF no debería favorecer la formación de CTCs. Una explicación para este hecho es que el aumento de la concentración de TNF favorece el incremento de los procesos de atrapamiento o recombinación a “largo-alcance”, procesos que se ponen de manifiesto en las medidas de fotoconductividad realizadas. En definitiva, la incorporación de TNF en las muestras de PVK/TNF preparadas por el método sol-gel produce dos procesos competitivos: favorece la formación de CTCs pero, a su vez, aumenta los procesos de atrapamiento y recombinación a “largo-alcance” en el medio, llegándose a una concentración óptima que maximiza la eficiencia de fotogeneración. En este sentido, cabe destacar que mientras que el efecto de exceso de NVC es moderado (un cambio en su contenido del 12% al 20%, de las muestras 12/0.21 a las 20/0.21 (**Tabla IV.1**), sólo produce un cambio de un factor menor a 2 en Φ_{exp} y ϕ_0), el debido a emplear TNF en exceso es muy relevante. En particular, un aumento del ≈ 5.7 % (de las muestras 12/0.21 a las 12/6, **Tabla IV.1**), viene acompañado de una disminución de más de 3 órdenes de magnitud en Φ_{exp} y ϕ_0 . Por tanto, esto hace pensar que la inclusión de exceso de TNF implica un aumento mucho más significativo de trampas que en el caso de tener un exceso de NVC.

IV.5. Aplicaciones: holografía de superficie y holografía de volumen

En este apartado se comentarán algunos aspectos sobre diferentes sugerencias de aplicaciones en las que se pretende utilizar el material fotoconductor sol-gel desarrollado, así como el estado actual de desarrollo de cada una de ellas. Las aplicaciones consideradas se centran en el mundo de la holografía debido a la naturaleza del trabajo realizado en esta tesis (a pesar de que el medio sol-gel del que se ha tratado en este capítulo podría ser empleado en una larga lista de otras aplicaciones dadas sus características fotoconductoras) y han sido fundamentalmente dos: a) la holografía de superficie, siendo la parte fotoconductora de un material fototermoplástico y, b) la holografía de volumen (reutilizable), siendo la parte fotoconductora de un material fotorrefractivo.

IV.5.1. Holografía de superficie (fototermoplásticos).

La idea de emplear el material fotoconductor sol-gel en este campo proviene de la existencia de un material puramente orgánico clásico compuesto por PVK, TNF y un cierto material termoplástico (*Staybelite Ester 10*, o *Foral 105*, típicamente), en el que es posible almacenar información holográficamente mediante deformaciones producidas en su superficie. El proceso mediante el cual esto es posible se resumía brevemente en el capítulo de introducción de este trabajo de tesis (sección I.1.4.3.).[IV.23,IV.25,IV.53,IV.54]

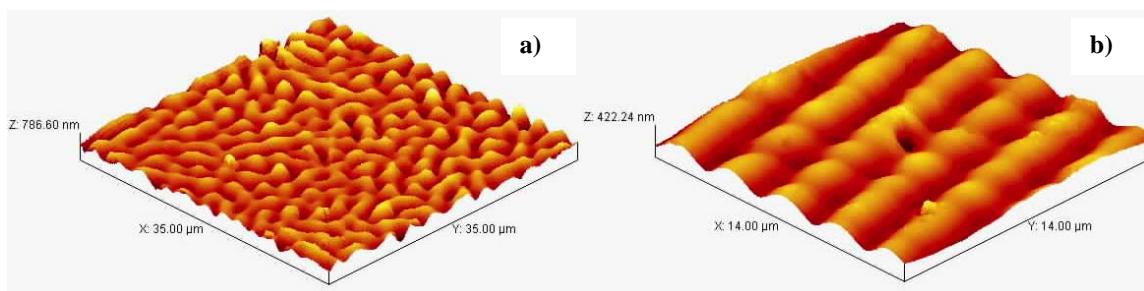


Figura IV.13. Ejemplos del uso de un material fototermoplástico clásico (una mezcla polimérica de *Staybelite Ester 10* y PVK/TNF depositada sobre *Mylar*) como medio de registro: a) imagen de AFM de la descomposición espinodal producida por la descarga corona y el revelado térmico posterior, y b) imagen de AFM de una red de difracción fotoinducida tras la descarga corona y, posteriormente, fijada mediante el procesado térmico de revelado.

Dentro de los diferentes medios empleados para almacenar información por esta vía (empleando una “holocámara”, como suele hacerse en la interferometría holográfica), aquellos basados en la combinación del PVK y el TNF como la componente fotoconductora del dispositivo de almacenamiento han sido ampliamente explorados. Esto se debe a las propiedades fotoconductoras que tiene el PVK, al adecuado rango espectral de sensibilidad que el TNF

proporciona y a la posibilidad de procesar estos componentes en combinación con un soporte polimérico y un componente termoplástico.

Dado que el diseño, la preparación y la caracterización de medios de registro holográfico es una de las distintas líneas de investigación que se desarrollan en nuestro laboratorio, se ha explorado la posibilidad de modelizar el comportamiento de este tipo de materiales (fototermoplásticos) como medios de almacenamiento. Dentro de este estudio, se incluía un fenómeno que se presenta en el termoplástico y que consiste en una distribución de rugosidad aleatoria proveniente de la descomposición espinodal que se produce en este tipo de materiales, fenómeno conocido como *Frost*. El objetivo era comprender los mecanismos involucrados en el proceso de registro de información en los medios fototermoplásticos y utilizar ese conocimiento en el desarrollo de medios de registro de similar naturaleza pero con un medio fotoconductor preparado por el método sol-gel. Como resultado, se pudieron predecir las curvas de MTF teóricamente; a continuación, grabando redes de difracción de distintas frecuencias espaciales, pudieron obtenerse las curvas experimentales, encontrando un buen acuerdo entre ellas. En la **Figura IV.13** se muestra un ejemplo de red de deformación grabada en un material fototermoplástico y en la **Figura IV.14** la comparación entre la MTF teórica y la experimental.[IV.27]

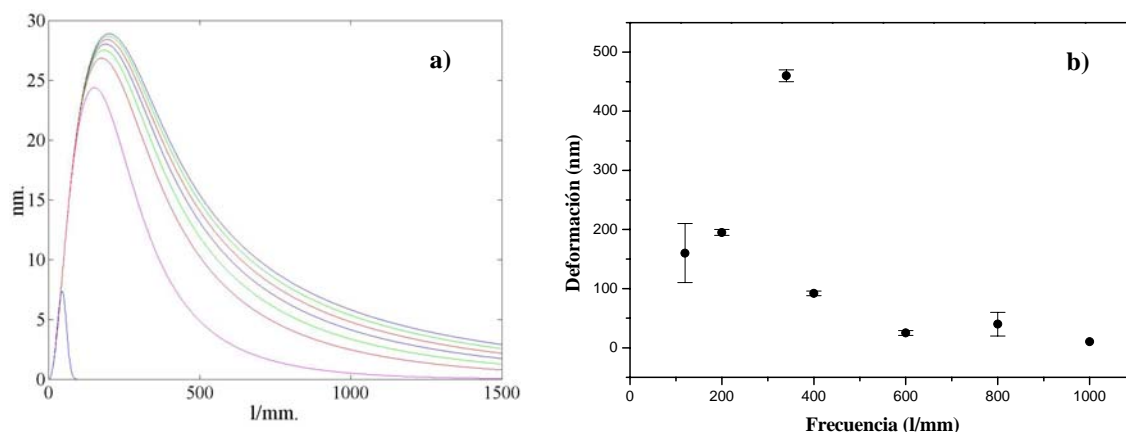


Figura IV.14. Comparación de las curvas de MTF obtenidas a) teóricamente y b) experimentalmente, para el caso de un medio de registro compuesto por Substrato/PVK+TNF/Staybelite.

Una de las conclusiones que se extrajeron de los estudios llevados a cabo con este tipo de medios basados en PVK y TNF, fue que la necesidad de cambiar la porción de material empleado, en conjunto (es decir, Substrato/PVK+TNF/Staybelite Ester 10), siempre que quisiera garantizarse que la información registrada no se viera afectada por registros anteriores, implicaba un gasto excesivo por tener que cambiar tanto la parte fotoconductora como el termoplástico. Por ello, se pensó en el desarrollo de una matriz fotoconductora, con la idea de sólo tener que ir cambiando la

parte termoplástica deformable cada vez que se quisiera grabar una cierta información para su posterior análisis. En la actualidad, se encuentra en desarrollo la síntesis de un medio de este tipo, un fototermoplástico, que incluya el fotoconductor sol-gel desarrollado.

IV.5.2. Holografía de volumen (fotorrefractivos).

Dentro de los materiales de almacenamiento holográfico de alta densidad de información, destacan especialmente los materiales fotorrefractivos, entre otras razones, por la posibilidad de poder grabar en ellos información por técnicas holográficas, borrarla y volverla a grabar un elevado número de veces sólo mediante la aplicación de un cierto campo eléctrico y, en ocasiones, un posterior calentamiento. Además de su uso como memorias reutilizables, los materiales que presentan efecto fotorrefractivo son claros candidatos para ser empleados en multitud de otras aplicaciones como son el procesado óptico de imágenes, espejos y láseres conjugadores de fase, la holografía dinámica, las guías de onda, etc.

Los materiales PR pueden ser inorgánicos, orgánicos e híbridos. En general, los híbridos suelen reproducir en su diseño el mismo concepto de multifuncionalidad que los orgánicos pero incluyendo un soporte inorgánico: así, la funcionalidad en los PR híbridos suele provenir de las moléculas orgánicas con las que se dopan, que son embebidas en una matriz, mientras que la parte inorgánica suele hacer las veces de soporte o matriz rígida. En este caso, y dado que el proceso sol-gel permite “sintonizar” las propiedades de la matriz vítrea a emplear como soporte, se le ha prestado especial atención al empleo de una matriz PC orgánico-inorgánica (PVK/TNF/Sílice) que, finalmente, pudiera formar parte de un medio híbrido, sol-gel, cuya funcionalidad fotorrefractiva acabará procediendo de las moléculas orgánicas que se embeberán en dicha matriz (matriz fotoconductora dopada con cromóforos que presenten propiedades ópticas no-lineales).

Cabe señalar que, efectivamente, los medios sol-gel fotoconductores desarrollados en esta tesis, parecen ser buenos candidatos para formar parte de un medio PR en cuanto a la figura de mérito presentada anteriormente, Q : presentan una baja constante dieléctrica y, adecuando la molécula con propiedades ópticas no-lineales con la que dopar, pueden obtenerse materiales con elevados coeficientes electro-ópticos. Sin embargo, parece claro que habrá que modificarlos ligeramente: i) porque la constante dieléctrica no debe ser demasiado baja, pues se corre el peligro de formación de agregados al dopar con moléculas con cierta polaridad, y ii) porque puede que una concentración de TNF tan baja como la obtenida durante la optimización del material, 0.18%, limite la cantidad de trampas que haya en dicho material, lo que puede ser un problema a la hora de la formación del campo de carga espacial. No obstante, el empleo del proceso sol-gel en combinación con el hecho de haber necesitado una baja [TNF], parece que permitirá incorporar gran cantidad de cromóforo, con la ventaja que esto supone desde el punto de vista fotorrefractivo.

IV.6. Conclusiones

A continuación se recogen las conclusiones extraídas de los resultados mostrados a lo largo de este capítulo. En particular, van a mostrarse las conclusiones correspondientes a cada uno de los distintos apartados en los que se ha dividido el capítulo.

1.- Del estudio sobre las fotosensibilidades de los materiales preparados:

- la obtención de valores de fotosensibilidad en los materiales fotoconductores sol-gel basados en PVK similares a los obtenidos para materiales clásicos puramente orgánicos basados en PVK es un indicativo de lo innecesario que resulta el uso de PVK masivo como matriz soporte para materiales fotoconductores.

2.- De la comparación de muestras antes y después de ser polimerizadas (formación de las IPNs):

- las muestras PVK(12%)/TNF(6%) mostraron una S_{ph} después de ser irradiadas con luz UV un 50% superior a su valor antes de ser polimerizadas. Esta mejora se debe a un favorecimiento del transporte de los portadores de carga a través el medio continuo formado por las cadenas de PVK. Además, estos materiales basados en IPNs de PVK/Sílice muestran mayor estabilidad en la señal de lectura de la fotocorriente después de ser polimerizados;
- comparando con otros medios sol-gel, las matrices empleadas en los materiales desarrollados durante esta tesis fueron diseñadas para apantallar a los portadores de los grupos silanol de la superficie de los poros de las matrices sol-gel puramente inorgánicas, centros atrapadores para los huecos. Se hizo mediante la incorporación de los grupos glicidoxipropil provenientes del GPTMS.

3.- Del estudio de la fotosensibilidad como función de la $\lambda_{excitación}$ (respuesta espectral):

- en el rango de λ s empleadas, se observa que el uso de λ s cortas (476nm frente a 514nm) resulta en una mejora de S_{ph} del orden de un 30%, debido a una mejor absorción de la luz por parte de los complejos de transferencia de carga a esas λ s.

4.- Del estudio de la fotosensibilidad para muestras con distintas relaciones PVK/RSiO_{1.5}:

- fijada la relación molar NVC/TNF en la disolución inicial (por tanto, la de PVK formado finalmente), y variando la de NVC/GPTMS, se concluyó que el aumento de NVC producía un aumento en la S_{ph} . Más allá del 12% NVC, se observó una pérdida en el rendimiento fotoconductor (exceso de trampas potenciales);
- con la sola inclusión de un 3.6% de NVC, el material sol-gel fotoconductor resultante presentaba una S_{ph} notablemente elevada.

5.- Del estudio de la fotosensibilidad para muestras con distintas relaciones PVK/TNF:

- al buscar el balance más adecuado entre los compuestos que forman el CTC, se obtuvo un notable aumento en la fotosensibilidad al ir disminuyendo la cantidad de TNF hasta alcanzar el 0.18%. Las muestras PVK(12%)/TNF(0.18%) mostraron una $S_{ph} = 3.4 \times 10^{-10}$ cm/ Ω W para un E aplicado de 22V/ μ m que está en el mismo orden que los mejores valores de S_{ph} jamás publicados en muestras de cualquier naturaleza basadas en PVK/TNF;
- la optimización del material, en términos de su fotosensibilidad, se obtuvo para una composición con un contenido tan bajo en TNF como un 0.18%, habiendo partido de un 6% TNF en la preparación inicial; es decir, se ha optimizado el medio reduciendo al mínimo la cantidad necesaria del componente activo más costoso.

6.- De la aplicación del modelo de L. Onsager a muestras con distintas relaciones PVK/RSiO_{1.5}:

- en la evolución de la eficiencia con la relación NVC/GPTMS (para una relación TNF/NVC fija), se alcanza su máximo valor en el caso en que ϕ_0 y r_0 toman un valor moderadamente alto [PVK(12%)/TNF(0.21%)];
- para obtener muestras con una elevada eficiencia de fotogeneración, Φ_{exp} , es necesario alcanzar un compromiso en cuanto a la cantidad de NVC: debe ser lo suficientemente grande como para tener gran cantidad de portadores de carga (mayor cantidad de NVC aumenta la probabilidad de formar CTCs) y lo suficientemente pequeña como para evitar la recombinación de los pares termalizados en los primeros momentos del proceso de transporte (el exceso de NVC produce que el material resultante tenga exceso de trampas);
- las discrepancias relativas a las evoluciones de ϕ_0 y r_0 con Φ que se han obtenido, pueden deberse al hecho de estar empleando el valor macroscópico de ϵ_r en vez de usar el valor local a la hora de ajustar los datos experimentales al modelo de L. Onsager. El ajuste al modelo de L. Onsager empleando un valor mayor de ϵ_r que el experimentalmente medido resultó en que, comparando con una muestra puramente orgánica clásica, ϕ_0 se mantiene en un valor bastante inferior, lo que sugiere que ϕ_0 debe estar reflejando tanto la eficiencia cuántica de formación de pares termalizados como alguna información sobre el proceso de recombinación a “largo-alcance” resultante de la existencia de trampas en el material.

7.- De la aplicación del modelo de L. Onsager a muestras con distintas relaciones PVK/TNF:

- comparando muestras sol-gel con diferentes contenidos de TNF para una relación NVC/GPTMS fija, r_0 sigue la tendencia clásica; es decir, un aumento de r_0 se corresponde con un valor mayor de Φ en condiciones de bajo campo eléctrico aplicado;
 - por el contrario, el incremento de ϕ_0 vuelve a ser considerablemente elevado. Una explicación para este hecho es que la incorporación de TNF en las muestras de PVK/TNF
-

preparadas por el método sol-gel produce dos procesos competitivos: favorece la formación de CTCs pero, a su vez, aumenta los procesos de atrapamiento y recombinación a “largo-alcance” en el medio, llegándose a una concentración óptima que maximiza la eficiencia de fotogeneración. Cabe destacar que mientras que el efecto de exceso de NVC es moderado, el debido a emplear TNF en exceso es muy relevante. Por tanto, esto hace pensar que la inclusión de exceso de TNF implica un aumento mucho más significativo de trampas que en el caso de tener un exceso de NVC.

- la disminución del contenido de TNF desde un 6% a un 0.18% (relación molar TNF/NVC) en la preparación de los materiales fotoconductores sol-gel se ha traducido en un considerable aumento del valor de la eficiencia de fotogeneración, Φ , un factor 700.

IV.7. Referencias.

- [IV.1] F. del Monte, G. Ramos, T. Belenguer y D. Levy, in *Organic Photorefractive and Photosensitive Materials for Holographic Applications, Proc. SPIE 4802*, 51 (2002).
- [IV.2] G. Ramos, T. Belenguer, E. Bernabeu, F. del Monte y D. Levy, *J. Phys. Chem. B* 107, 110 (2003).
- [IV.3] a) L. Onsager, *J. Chem. Phys.* 2, 599 (1934); b) L. Onsager, *Phys. Rev.* 54, 554 (1938).
- [IV.4] F. S. Chen, *J. Appl. Phys.* 38, 3418 (1967).
- [IV.5] T. J. Hall, R. Jaura, L. M. Connors y P. D. Foote, *Progr. Quantum Electron.* 10, 77 (1985).
- [IV.6] J. Feinberg, *Phys. Today* 41, 46 (1988).
- [IV.7] G. Ramos, “*Materiales fotorrefractivos orgánicos e híbridos organo-inorgánicos*”, trabajo presentado en el curso de doctorado de fotónica, coordinado por Dr. Ginés Lifante (2001).
- [IV.8] J. C. Scott, L. Th. Pautmeir y W. E. Moerner, *JOSA B* 9, 2059 (1992).
- [IV.9] B. E. Jones, S. Ducharme, M. Liphardt, A. Goonesekera, J. M. Takacs, L. Zhang y R. Athalye, *JOSA B* 11, 1064 (1994).
- [IV.10] W. E. Moerner y S. M. Silence, *Chem. Rev.* 94, 127 (1994).
- [IV.11] B. Kippelen, S. R. Marder, E. Hendrickx, J. L. Maldonado, G. Guillemet, B. L. Volodin, D. D. Steele, Y. Enami, Sandalphon, Y. J. Yao, J. F. Wang, H. Röckel, L. Erskine y N. Peyghambarian, *Science* 279, 54 (1998).
- [IV.12] a) Y. Zhang, T. Wada, L. Wang y H. Sasabe, *Chem. Mater.* 9, 2798 (1997); b) Y. Zhang, T. Wada y H. Sasabe, *J. Mater. Chem.* 8, 809 (1998).
- [IV.13] M. A. Díaz-García, D. Wright, J. D. Casperson, B. Smith, E. Glazer y W. E. Moerner, *Chem. Mater.* 11, 1784 (1999).
- [IV.14] a) J. G. Winiarz, L. Zhang, M. Lal, C. S. Friend y P. N. Prasad, *Chem. Phys.* 245, 417 (1999); b) J. G. Winiarz, L. Zhang, M. Lal, C. S. Friend y P. N. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 5287 (1999); c) J. G. Winiarz, L. Zhang, J. Park y P. N. Prasad, *J. Phys. Chem. B* 106, 967 (2002).
- [IV.15] T. K. Däubler, R. Bittner, K. Meerholz, V. Cimrová y D. Neher, *Phys. Rev. B* 61, 13515 (2000).
- [IV.16] K. S. West, D. P. West, M. D. Rahn, J. D. Shakos, F. A. Wade, K. Khand y T. A. King, *J. Appl. Phys.* 84, 5893 (1998).
- [IV.17] Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal y M. K. Casstevens, *Adv. Mater.* 8, 111 (1996).
- [IV.18] F. Carreño, J. C. Martínez-Antón y E. Bernabeu, *Thin Solid Films* 263, 206 (1995).
- [IV.19] P. Cottin, R. A. Lessard, É. J. Knystautas y S. Roorda, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 151, 97 (1999).
- [IV.20] R. Bittner, K. Meerholz y S. Stepanov, *Appl. Phys. Lett.* 74, 3723 (1999).

- [IV.21] G. Safoula, J. C. Bernede, S. Touihri y K. Alimi, *Eur. Polym. J.* 34, 1871 (1998).
- [IV.22] F. Würthner, R. Wortmann y K. Meerholz, *ChemPhysChem* 3, 17 (2002).
- [IV.23] a) P. M. Borsenberger y D. S. Weiss, “*Organic Photoreceptors for imaging systems*”; Marcel Dekker (New York, 1993); b) P. M. Borsenberger y A. I. Ateya, *J. Appl. Phys.* 49, 4035 (1978).
- [IV.24] B. Andre, R. Lever y J. Y. Moisan, *Chem. Phys.* 137, 281 (1989).
- [IV.25] J. C. Urbach, “*Thermoplastic hologram recording*”, in “*Holographic Recording Materials*”, H. M. Smith, ed., Springer-Berlag (Berlin, 1977).
- [IV.26] R. M. Schaffert, “*Electrophotography*”, Focal Press (London, 1975).
- [IV.27] a) T. Belenguer Dávila, G. Ramos Zapata y E. Bernabeu Martínez, *APHYS2003, 1st Internacional Meeting on Applied Physics*, Badajoz (2003); b) T. B. Dávila, *Optics and Spectroscopy* 103 (6), 862 (2007).
- [IV.28] R. C. Penwell, B. N. Ganguly y T. W. Smith, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 13, 63 (1978).
- [IV.29] P. Cheben, F. del Monte, D. J. Worsfold, D. J. Carlsson, C. P. Grover y J. D. Mackenzie, *Nature* 408, 64 (2000).
- [IV.30] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J. P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon y M. Blanchard-Desce, *Opt. Mater.* 9, 265 (1998).
- [IV.31] H. S. Nalwa y S. Miyata, “*Nonlinear of organic molecules and polymers*”, CRC Press (New York, 1997).
- [IV.32] F. del Monte, G. Ramos, T. Belenguer y D. Levy, in *Organic Holographic Materials and Applications, Proc. SPIE 5216*, 91 (2003).
- [IV.33] S. Wang, S. Yang, C. Yang, Z. Li, J. Wang y W. Ge, *J. Phys. Chem. B* 104, 11853 (2000).
- [IV.34] a) I. Chen, J. Mort y J. H. Tabak, *IEEE Trans. Electron Devices* 19, 413 (1972); b) Y. Chen, R. F. Cai, L. X. Xiao, Z. E. Huang y D. Pan, *J. Mater. Sci.* 33, 4633 (1998).
- [IV.35] V. Cimrová, S. Nespurek, R. Kuzel y W. Schnabel, *Synth. Met.* 67, 103 (1994).
- [IV.36] R. H. Bube, “*Photoconductivity of Solids*”, John Wiley and Sons, Inc. (New York, 1960).
- [IV.37] T. K. Däubler, H. Rost, H.-H. Hörhold y D. Neher, *Phys. Rev. B* 59, 1964 (1999).
- [IV.38] T. K. Däubler, V. Cimrová, S. Pfeiffer, H.-H. Hörhold y D. Neher, *Adv. Mater.* 11, 1274 (1999).
- [IV.39] O. Ostroverkhova, D. Wright, U. Gubler, W. E. Moerner, M. He, A. Sastre-Santos y R. J. Twieg, *Adv. Func. Mater.* 12, 621-629 (2002).
- [IV.40] Keithley Instruments, Inc., “*Low level measurements (4th edition)*”; Keithley Instruments, Inc. (Ohio, 1992).
- [IV.41] E. Hendrickx, Y. Zhang, K. B. Ferrio, J. A. Herlocker, J. Anderson, N. R. Armstrong, E. A. Mash, A. P. Persoons, N. Peyghambarian y B. Kippelen, *J. Mater. Chem.* 9, 2251 (1999).

- [IV.42] a) G. Ramos, T. Belenguer, E. Bernabeu, F. del Monte y David Levy, *J. Phys. Chem. B* 107, 110 (2003).;b) G. Ramos, T. Belenguer., F. del Monte y David Levy, *J. Phys. Chem. B* 110, 24780 (2006).
- [IV.43] a) S. Aramaki, T. Shoda y T. Murayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, 659 (2004); b) J. Kalinowski, W. Stampor, and P. Di Marco, *J. Electrochem. Soc.* 143, 315 (1996).
- [IV.44] a) A. Mozumder, *J. Chem. Phys.* 60, 4300 (1974); b) A. Mozumder, *J. Chem. Phys.* 60, 4305 (1974).
- [IV.45] J. Pan y D. Haarer, *Chem. Phys. Lett.* 324, 411 (2000).
- [IV.46] P. J. Melz, *J. Chem. Phys.* 57, 1694 (1972).
- [IV.47] G. G. Malliaras, V. V. Krasnikov, H. J. Bolink y G. Hadziioannou, *Appl. Phys. Lett.* 67, 455 (1995).
- [IV.48] Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, S. R. Lyon, A. B. Padias y H. K. Hall, Jr., *Optics letters* 19, 68 (1994).
- [IV.49] U. Gubler, M. He, D. Wright, Y. Roh, R. Twieg y W. E. Moerner, *Adv. Mater.* 14, 313 (2002).
- [IV.50] Q. Wang y L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 11806 (2000).
- [IV.51] D. H. Choi, W. G. Jun y K. Y. Oh, in *Organic Photorefractive and Photosensitive Materials for Holographic Applications*, *Proc. SPIE* 4802, 146 (2003).
- [IV.52] B. E. A. Saleh y M. C. Teich, “*Fundamental of Photonics*”, John Wiley & Sons, Inc. (New York, 1991).
- [IV.53] R. J. Collier, C. B. Burckhardt y L. H. Lin, “*Optical Holography*”, Academic Press, Inc. (Orlando, 1971).
- [IV.54] P. Hariharan, “*Optical Holography. Principles, Techniques and Applications*”, Cambridge University Pres (Cambridge, 1984).

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Como conclusión general correspondiente al capítulo en el que se detalla el desarrollo de un medio fotopolimerizable para aplicaciones holográficas mediante el proceso sol-gel, podría decirse que el material basado en la mezcla de AA y BAA (GP0, 11.80 mmol de GPTMS, 2.3×10^{-3} mmol de RB, 1.88 mmol de TEA, 4.22 mmol de AA y 0.52 mmol de BAA) que se presenta, ha demostrado su capacidad para trabajar como medio de registro holográfico, dado los excelentes valores hallados tanto para la eficiencia de difracción como para la selectividad angular y la amplitud de modulación del índice de refracción. La fotosensibilidad aún se encuentra lejos de la que presentan los mejores fotopolímeros publicados, pero está en el mismo orden e incluso mejor que la de otros de los fotopolímeros en cuyo desarrollo se trabaja actualmente. Los parámetros que se presentan para el nuevo material sol-gel híbrido superan, en general, a los publicados para los otros dos materiales sol-gel, con una matriz soporte de sílice, publicados hasta la fecha. La razón de esta mejora en el comportamiento holográfico se encuentra en el uso de una nueva formulación que favorece la difusión del monómero a través de los poros de la matriz sol-gel. Además, se ha demostrado la gran variedad de posibilidades que ofrece el procesado sol-gel para controlar las propiedades combinadas “modulación del índice de refracción/cambio dimensional post-registro” que permiten adecuarlo en función de la aplicación en que pretenda ser empleado. Por tanto, este trabajo prueba la viabilidad del uso del método sol-gel para la preparación de formulaciones novedosas y más compatibles que contribuyan al desarrollo de una nueva generación de materiales holográficos capaces de aglutinar la alta sensibilidad y la buena estabilidad necesarias para la implementación de la holografía dentro de las tecnologías de almacenamiento masivo de información.

Por su parte, en lo relativo al capítulo en el que se detalla el desarrollo de un medio fotoconductor basado en PVK/TNF preparado mediante el proceso sol-gel (5.5 mmol de GPTMS, 0.65 mmol de NVC, 5×10^{-3} mmol de IRG-651 y 1.17×10^{-3} mmol de TNF), después de haber empleado los valores obtenidos de S_{ph} para las diferentes composiciones como guía para la optimización del comportamiento fotoconductor, se llegó a un compromiso entre la cantidad de matriz híbrida empleada y el monómero a polimerizar (GPTMS/NVC) y entre los componentes activos que forman el complejo de transferencia de carga, NVC/TNF, obteniéndose una composición optimizada: PVK(12%)/TNF(0.18%). En comparación con otras aproximaciones

preparadas por el método sol-gel, la existencia de un medio continuo formado por las cadenas de PVK, parece proporcionar un entorno más adecuado para el transporte de carga que el de los sistemas basados en unidades discretas de carbazol. Además, se apantalla el transporte de huecos respecto a los grupos silanol de la superficie de los poros por medio de la existencia de grupos glicidoxipropil, que se encargan de aislar la red de PVK del esqueleto de sílice, lo que resulta en un aumento de la movilidad de los portadores de carga. Por tanto, podría extraerse como conclusión general que el material fotoconductor sol-gel basado en PVK/TNF y una matriz vítrea resultante de la hidrólisis y la condensación del GPTMS [PVK(12%)/TNF(0.18%)], de gran fotosensibilidad, cuenta con unas características que lo convierten en un candidato bastante adecuado para formar parte de un medio de almacenamiento holográfico, ya sea de hologramas de deformación (fototermoplástico) o de hologramas de fase de volumen (como parte de un medio fotorrefractivo), si bien habría que investigar más a fondo en los procesos involucrados en la fotogeneración y el subsiguiente transporte de los portadores de carga.

Por todo ello, puede concluirse que se ha obtenido como resultado del trabajo de tesis llevado a cabo, una buena respuesta a todos los objetivos planteados. Se han aprovechado las formulaciones puramente orgánicas desarrolladas clásicamente para preparar materiales fotopolimerizables y fotoconductores (parte común con la que cuentan los PR y los PT), escogiendo una matriz inorgánica o híbrida en vez de la matriz orgánica consiguiendo mejorar notablemente las propiedades opto-mecánicas, físico-químicas y el comportamiento de los medios puramente orgánicos que se han presentado en esta tesis.

CAPÍTULO VI. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN ABIERTAS

Capítulo VI. ÍNDICE

VI.1. Materiales sol-gel fotopolimerizables como medios de registro holográfico.

VI.2. Materiales sol-gel fotoconductores como parte de un medio de registro holográfico.

El objetivo general con el que comenzó este trabajo de tesis fue el de preparar y caracterizar nuevos medios de almacenamiento holográfico de información que cumplieran los requisitos exigidos para distintas aplicaciones, e intentar modelizar su comportamiento con el fin de encontrar la manera de adecuar sus propiedades a dichas aplicaciones. Basándonos en uno de los objetivos generales, se escogió el proceso sol-gel para el desarrollo de esta serie de nuevos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en composiciones puramente orgánicas empleadas de forma muy extendida. Sin embargo, algunos puntos han quedado abiertos:

VI.1. Materiales sol-gel fotopolimerizables como medios de registro holográfico.

Varios son los puntos relacionados con el capítulo en el que se habla del desarrollo de este tipo de materiales que requieren un mejor entendimiento.

En el caso del estudio de la MTF de los materiales fotopolimerizables, se mostró que el material cubre un rango de frecuencias en que puede trabajar de forma eficiente que va desde muy baja frecuencia hasta unas 2200 l/mm. Una posible vía para conseguir que la resolución fuera hasta frecuencias mayores sería buscar una matriz cuyo tamaño de poro fuera más pequeño, pues la resolución está relacionada con el tamaño de grano. A este respecto, la gran ventaja del sol-gel es que permite controlar el tamaño de grano, a través del tamaño de los poros, y, por tanto, el rango de frecuencias espaciales de trabajo óptimas para el material.

Por otra parte, actualmente se está llevando a cabo un estudio de viabilidad para el desarrollo de un sensor (por ejemplo, un sensor de Bragg en fibra óptica) en el que el medio activo sea un material sol-gel de este tipo, cuya modulación máxima de índice y su contracción por efecto de la irradiación con luz UV sean conocidas. Este tipo de sensores podrían ser empleados, por ejemplo, como sensores de radiación UV para aplicaciones espaciales, ya que además de poderlos dotar de gran sensibilidad, los materiales sol-gel ya han demostrado ser compatibles con el ambiente espacial. No obstante, dado que los dos efectos en los que estaría basado (el del encogimiento del medio y su máxima capacidad de modulación de índice) están “acoplados”, no está claro que resulte muy sencillo el diseño de un tipo específico de muestras.

Asimismo, habría que seguir investigando con diferentes monómeros que pudieran ser fotopolimerizados, y cuyo cambio de estar en estado monómero a formar parte de un polímero produjera una gran modulación en el índice de refracción. A su vez, habría que encontrar la matriz sol-gel adecuada para que el material fotopolimerizable fuera un buen medio de registro holográfico.

VI.2. Materiales sol-gel fotoconductores como parte de un medio de registro holográfico.

También resulta necesario continuar la investigación en el campo del desarrollo y del mejor entendimiento de los medios sol-gel basados en PVK/TNF. Si bien se le ha asignado la mejora en la fotosensibilidad, al disminuir la concentración de TNF, a un aumento de la movilidad de los portadores más que a un aumento en la eficiencia de formación de los CTC, este es uno de los puntos que están por verificar. Por otra parte, a pesar de haberse sugerido que ϕ_0 debe verse afectado por el proceso de atrapamiento o recombinación a “largo-alcance”, para poder dilucidar en qué manera, también convendría hacer otros experimentos y estudios teóricos. Debido a que estos procesos adicionales, recombinación a “largo-alcance” o atrapamiento, son procesos no considerados en los experimentos de fotoconductividad, PC (a pesar de que de alguna manera estas medidas tengan en cuenta los mecanismos de transporte), la eficiencia de fotocorriente obtenida a partir de los experimentos de PC puede desviarse de la eficiencia de fotogeneración de portadores de carga determinada por los experimentos de descarga xerográfica, XD.

Así, en general, se podría obtener una mayor información siguiendo tres métodos:

a) por una parte, analizando vía el modelo de L. Onsager los resultados obtenidos de los experimentos de descarga xerográfica, para obtener la eficiencia de fotogeneración sin verse afectada por ningún proceso adicional;

b) empleando el modelo de J. S. Schildkraut *et al.* para conocer cómo es el atrapamiento en el material, toda vez que este modelo incluye como parámetro a tener en cuenta la densidad de trampas existente en el material;

c) y, por último, utilizando los experimentos de tiempo de vuelo (TOF) para conocer cómo es la movilidad de los portadores por el interior del material sol-gel fotopolimerizable desarrollado.

En cuanto a las aplicaciones, en la actualidad se encuentra en desarrollo la síntesis de un medio de registro de este tipo, un fototermoplástico, que incluya el fotoconductor sol-gel basado en PVK/TNF desarrollado. De momento, se están siguiendo como aproximaciones fundamentalmente dos: la de depositar *Staybelite Ester 10* sobre un sustrato delgado de *Mylar*, para posteriormente ponerlo sobre el material fotoconductor sol-gel, y la depositar directamente el *Staybelite Ester 10* sobre el material fotoconductor sol-gel.

Para concluir, la línea de investigación que está en progreso al respecto de convertir el fotoconductor sol-gel en un elemento fotorrefractivo, está centrada en dos aspectos: 1) la selección del tipo de molécula electro-óptica más adecuada para el material fotoconductor desarrollado y, 2) una modificación de la ruta de síntesis que facilite la incorporación de una cierta cantidad de esas moléculas que presenten actividad electro-óptica.

CAPÍTULO VII. PUBLICACIONES Y CONGRESOS

Capítulo VII. ÍNDICE

- VII.1. Publicaciones en libros.
- VII.2. Publicaciones en revistas.
- VII.3. Presentaciones en congresos.

A lo largo del desarrollo de este trabajo de tesis han sido múltiples el número de contribuciones en forma de publicaciones y presentaciones a congresos que se han realizado. A continuación se presenta una lista de las mencionadas contribuciones ordenadas cronológicamente.

VI.1. Publicaciones en libros.

1. T. Belenguer, y G. Ramos, “*ESPI for aerospace and aeronautics applications*”, Capítulo 5 de “*Speckle photography and Speckle interferometry and their applications to mechanic solid problems*”, Ed. Félix Salazar, Research Signpost (2008).

VI.2. Publicaciones en revistas.

1. G. Ramos, F. del Monte, B. Zurro, K. J. McCarthy, A. Baciero y D. Levy, “*Luminiscent Properties of Sodium Salycilate Films Preopared by the Sol-Gel Method*”, Langmuir 18, 984-986, **2002**.
2. F. del Monte, G. Ramos, T. Belenguer y D. Levy, “*The Sol-Gel Approach for the Preparation of Holographic and Photorefractive Materials*”, Proceedings of SPIE, Ed. K. Meerholz, 4802, 51-64, **2002**.
3. G. Ramos, T. Belenguer, E. Bernabeu, F. del Monte y D. Levy , “*A Novel Photoconductive PVK/SiO₂ Interpenetrating Network Prepared by the Sol-Gel Process*”, J. Phys. Chem. B 107, 110-112, **2003**.
4. F. del Monte, G. Ramos, T. Belenguer y D. Levy, “*Highly Photoconductive PVK/TNF Sol-Gel Materials*”, Proceedings of SPIE, Ed. K. Meerholz, 5216, 91-98, **2003**.
5. G. Ramos, A. Álvarez-Herrero, T. Belenguer, D. Levy y F. del Monte, “*Photopolymerizable Hybrid Sol-Gel Material for Holographic Recording*”, Proceedings of SPIE, Ed. K. Meerholz, 5216, 116-126, **2003**.
6. G. Ramos, F. del Monte, M. Zayat, M. L. Ferrer y D. Levy, “*Proton Affinity at the Porous Surface of SiO₂-TiO₂ Binary Oxides*”, Journal of Sol-Gel Science and Technology 26, 869-872, **2003**.
7. A. Álvarez-Herrero, G. Ramos, F. del Monte, E. Bernabeu y D. Levy, “*Water adsorption in porous TiO₂-SiO₂ sol-gel films analyzed by spectroscopic ellipsometry*”, Thin Solid Films 455 – 456, 356 – 360, **2004**.
8. M. Fernández-Rodríguez, G. Ramos, F. del Monte, D. Levy, C. G. Alvarado, A. Núñez y A. Álvarez-Herrero, “*Ellipsometric analysis of gamma radiation effects on standard optical coatings used in aerospace applications*”, Thin Solid Films 455 – 456, 545 – 550, **2004**.
9. G. Ramos, A. Álvarez-Herrero, T. Belenguer, A. Núñez, F. del Monte y D. Levy, “*Photopolymerizable Hybrid Sol-Gel Materials for Holographic Recording*”, in SPIE’s Optics in

Information Systems Technical Group Newsletter (Holographic Materials for Data Storage Special Issue), Ed. J. Sheridan, Vol. 15 (1), 8, **2004**.

10. G. Ramos, A. Álvarez-Herrero, T. Belenguer, F. del Monte y D. Levy, “*Shrinkage Control in a Photopolymerizable Hybrid Sol-Gel Material for Holographic Recording*”, Appl. Optics 43 (20), 4018 – 4024, **2004**.

11. T. Belenguer, G. Ramos y E. Bernabeu, “*Hydrodynamic Lattice-Boltzman Simulation of a Thermoplastic Fluid Film for Holographic Recording Including the Effect of Electric Forces*” (aceptado en 2004 para publicar por el Instituto Americano de Física (AIP) en el libro de Proceedings del APHYS-**2003**).

12. G. Ramos, T. Belenguer, y D. Levy, “*A Highly Photoconductive Poly(vinylcarbazole)/2,4,7-Trinitro-9-fluorenone Sol-Gel Material that Follows a Classical Charge-Generation Model*”, J. Phys. Chem. B 110, 24780-24785, **2006**.

VI.3. Presentaciones en congresos.

1. G. Ramos, F. del Monte, M. Zayat, M. L. Ferrer y D. Levy, “*Proton Affinity at the Porous Surface of SiO₂-TiO₂ Binary Oxides*” XI International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels, Padua, Septiembre 2001, **Poster**.

2. F. del Monte, G. Ramos, T. Belenguer y D. Levy, “*The Sol-Gel Approach for the Preparation of Holographic and Photorefractive Materials*”, in *Organic Photorefractive and Photosensitive Materials for Holographic Applications*, [4802-09], SPIE’s 47th Annual Meeting, Seattle, Agosto 2002, **Presentación Oral Invitada**.

3. F. del Monte, G. Ramos, T. Belenguer y D. Levy, “*Highly Photoconductive PVK/TNF Sol-Gel Materials*”, in *Organic Holographic Materials and Applications*, [5216-09], SPIE’s 48th Annual Meeting, San Diego, Agosto 2003, **Presentación Oral**.

4. G. Ramos, A. Álvarez-Herrero, T. Belenguer, D. Levy y F. del Monte, “*Photopolymerizable Hybrid Sol-Gel Material for Holographic Recording*”, in *Organic Holographic Materials and Applications*, ([5216-12]), SPIE’s 48th Annual Meeting, San Diego, Agosto 2003, **Presentación Oral**.

5. A. Álvarez-Herrero, G. Ramos, F. del Monte, E. Bernabeu y D. Levy, “*Water adsorption in porous TiO₂-SiO₂ sol-gel films analyzed by spectroscopic ellipsometry*”, Third International Congress on Spectroscopic Ellipsometry, Viena, Julio 2003, **Poster**.

6. M. Fernández-Rodríguez, G. Ramos, F. del Monte, D. Levy, C. G. Alvarado, A. Núñez y A. Álvarez-Herrero, “*Ellipsometric analysis of gamma radiation effects on standard optical coatings*”

used in aerospace applications”, Third International Congress on Spectroscopic Ellipsometry, Viena, Julio 2003, **Poster**.

7. T. Belenguer, G. Ramos y E. Bernabeu, “*Hydrodynamic Lattice-Boltzman Simulation of a Thermoplastic Fluid Film for Holographic Recording Including the Effect of Electric Forces*”, First International Meeting on Applied Physics (APHYS-2003), Badajoz, 13-18 Octubre 2003, **Poster**.

8. G. Ramos *et al.*, “*The INTA/CSIC group contribution to the development of photopolymerizable organic-inorganic hybrid sol-gel materials for holographic recording*”, ICO meeting 2006, San Petersburgo, Septiembre 2006, **Presentación Oral**.

9. G. Ramos, D. Levy, y T. Belenguer, “*Holographic materials for space applications at LINES/CSIC group*”, ASTRID 2007, Madrid, Mayo 2007, **Poster**.

CAPÍTULO VIII. APÉNDICES.

Capítulo VIII. ÍNDICE

VIII.1. Preparación de los primeros medios sol-gel fotopolimerizables para aplicaciones holográficas sensibles al UV y al VIS.

VIII.1.1. Compuestos químicos adicionales.

VIII.1.2. Materiales sol-gel holográficos sensibles al UV basados en MMA.

VIII.1.3. Materiales sol-gel holográficos sensibles al VIS basados en POEA.

VIII.2. Teoría de ondas acopladas de Kogelnik

VIII.2.1 Ejemplo de ajuste a la teoría de ondas acopladas de Kogelnik (hologramas de transmisión de fase y de volumen)

VIII.3. Ecuaciones más relevantes del modelo de creación de hologramas de G. Zhao *et al.*

VIII.4 Ecuaciones más relevantes del modelo de creación de hologramas de J.T. Sheridan *et al.*

VIII.5 Proceso de ajuste y análisis de los datos correspondientes al proceso de registro y almacenamiento de los hologramas según el modelo de J. T. Sheridan *et al.*

VIII.5.1. Resolución numérica de las ecuaciones correspondientes al modelo de J. T. Sheridan *et al.* Ejemplo: GP0.

VIII.5.1.1. Resolución de las ecuaciones que describen las poblaciones de monómero y de polímero.

VIII.5.2. Forma de proceder experimentalmente. Ejemplo: GP0.

VIII.5.2.1. Análisis de la curva experimental.

VIII.5.2.2. Ajuste de los parámetros.

VIII.6. Técnicas experimentales adicionales para el estudio de los materiales fotoconductores.

VIII.6.1. Descarga xerográfica

VIII.6.2. Tiempo de vuelo

En este capítulo se presentan los apéndices correspondientes a los distintos capítulos que conforman este trabajo de tesis, que van desde la descripción de alguna de las preparaciones de materiales que no han sido incluidas explícitamente en el texto hasta la descripción de algunos de los desarrollos seguidos para el ajuste de los datos experimentales a los modelos teóricos seleccionados en cada caso.

VIII.1. Preparación de los primeros medios sol-gel fotopolimerizables para aplicaciones holográficas sensibles al UV y al VIS.

En el capítulo III de este trabajo se mencionan, además de los compuestos químicos empleados y los pasos seguidos para la preparación de las muestras de GPTMS+AA/BAA+RB, otros dos materiales sol-gel que han sido desarrollados para su empleo como medios de almacenamiento holográfico de información (sensibles al UV y al VIS). Su composición se menciona brevemente en distintas partes del texto. A continuación y por facilitar la comparación, se detallan la composición y la preparación de estas primeras versiones de materiales sol-gel fotopolimerizables para aplicaciones holográficas desarrolladas por nuestro grupo de trabajo.

VIII.1.1. Compuestos químicos adicionales.

El 2-fenoxietil acrilato (POEA), el metacrilato de metilo (MMA) y el 2-(dibutilamino)-etanol (DBAE) fueron suministrados por Aldrich (**Figura VIII.1**). El 1,1-dimetoxi-1-fenilacetofenona (IRG-651) fue suministrado por CYBA. El metanol (MeOH) y el etanol (EtOH) de grado espectroscópico fueron suministrados por Merck.

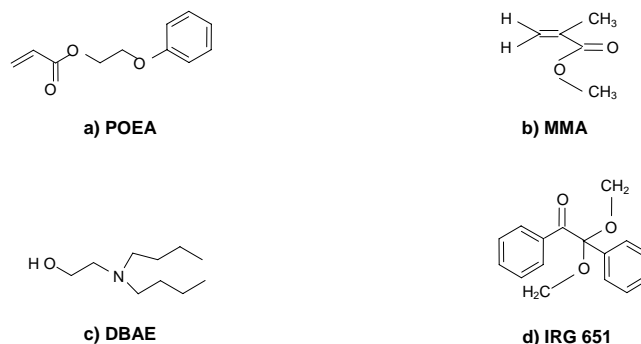


Figura VIII.1. Estructuras moleculares de algunos de los compuestos orgánicos usados en la preparación de los materiales sol-gel.

VIII.1.2. Materiales sol-gel holográficos sensibles al UV basados en MMA.

Se preparó una mezcla del alcóxido precursor TMOS, de H₂O y de MeOH según la relación molar 1:4:1, respectivamente, y se agitó durante 1h. El fotoiniciador de UV, IRG 651, fue disuelto en MMA (monómero acrílico), y la solución resultante fue añadida a la solución inicial de alcóxido. La cantidad de IRG 651 era de 1 wt% (1 % en peso: peso de IGR 651/peso de vidrio x 100) asegurando una total absorción de la luz. La cantidad de MMA se fijó en un 20 wt% (peso de

MMA/peso de vidrio x 100). La reacción tuvo lugar a temperatura ambiente. Los materiales vítreos resultantes eran transparentes y se mantenían así tras la irradiación (**Figura III.1**), incluso cuando se alcanzaba la completa conversión del monómero.

VIII.1.3. Materiales sol-gel holográficos sensibles al VIS basados en POEA.

Los ORMOCERS basados en POEA se prepararon a partir de una mezcla de TMOS idéntica a la del caso anterior; es decir, TMOS, H₂O (pH = 1) y MeOH según la relación molar 1:4:1, respectivamente. El Rosa de Bengala fue añadido en forma de solución alcohólica (metanol). El POEA (monómero acrílico) fue añadido a la solución inicial de alcóxido y agitada durante 1 h hasta conseguir una solución homogénea. Finalmente, la solución resultante fue catalizada con medio básico mediante la adición de DBAE que, a su vez, forma el complejo fotoiniciador con el RB. La cantidad de complejo fotoiniciador RB/DBAE (relación molar 0.1/2.9) era del 3 wt% (peso de complejo/peso de vidrio x 100). La cantidad de POEA, por su parte, se fijó en un 40 wt% (peso de POEA/peso de vidrio x 100). La reacción tuvo lugar a temperatura ambiente. Los vidrios resultantes, tras un proceso de secado a temperatura ambiente de 10 días, eran de color rojo y transparentes, manteniéndose transparentes tras la iluminación. Las muestras estudiadas consistieron en discos de 2.5 cm de diámetro y 1 mm de espesor.

VIII.2. Teoría de ondas acopladas de Kogelnik.

En este apartado se pretende recoger, de forma breve y sencilla, el desarrollo de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik correspondiente a los hologramas de transmisión de fase y de volumen que, como ya se mencionó, son el tipo de hologramas que se graban en los medios sol-gel fotopolimerizables que se han presentado en el **capítulo III**. El esquema geométrico inicial que se considera es el que se muestra en la **Figura III.6**: se supone una onda incidiendo desde la izquierda sobre un holograma de transmisión de manera que tanto la onda que ilumina el holograma, la incidente, como la difractada se propagan desde la izquierda a la derecha atravesando el holograma. La situación a la que se llega después de un cierto desarrollo, consiste en un conjunto de ecuaciones acopladas para las ondas incidente y difractada:

$$c_R \tilde{R}' + \alpha \tilde{R} = -i\tilde{\kappa} \tilde{S} \quad (\text{Ec. VIII.1})$$

$$c_S \tilde{S}' + (\alpha + i\Gamma) \tilde{S} = -i\tilde{\kappa} \tilde{R} \quad (\text{Ec. VIII.2})$$

donde \tilde{R} y \tilde{S} son las amplitudes complejas de las ondas incidente y difractada, respectivamente, y \tilde{R}' y \tilde{S}' sus derivadas temporales, C_R es el ángulo que forman el vector de propagación de la onda incidente, ρ , con el eje Z , C_S es el cociente entre la componente Z del vector σ (vector de propagación de la onda difractada) y β , donde $\beta = 2\pi n_0 / \lambda_a$ ($k = 2\pi / \lambda_a$), $\Gamma = \beta \delta \sin \theta_0$, y $\delta = \theta - \theta_0$ y, por último,

$$\alpha_i = \frac{\omega \mu_0 \sigma_i}{2k \varepsilon_0^{1/2}} \quad \tilde{\kappa} = \frac{1}{2} \left[k \frac{\varepsilon_1}{2\varepsilon_0^{1/2}} - i\alpha_1 \right],$$

siendo ε_0 y ε_1 tales que la constante dieléctrica tiene la forma $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$, y σ_0 y σ_1 tales que la conductividad del medio tiene la forma $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$. A continuación, considérese normalizada la amplitud de la onda incidente de manera que $\tilde{R}(z=0) = 1$. Por su parte, inicialmente, la amplitud de la onda difractada es nula, de manera que $\tilde{S}(z=0) = 0$.

Dadas estas ecuaciones de onda que definen las ondas incidente y difractada, se proponen como soluciones particulares para dichas ondas, respectivamente,

$$\tilde{R}(z) = \tilde{R}_1 e^{\gamma_1 z} + \tilde{R}_2 e^{\gamma_2 z} \quad (\text{Ec. VIII.3})$$

$$\tilde{S}(z) = \tilde{S}_1 e^{\gamma_1 z} + \tilde{S}_2 e^{\gamma_2 z} \quad (\text{Ec. VIII.4})$$

Estas ecuaciones, evaluadas en $z=0$, proporcionan las condiciones de contorno:

$$\tilde{R}(0) = \tilde{R}_1 + \tilde{R}_2 = 1 \quad (\text{Ec. VIII.5})$$

$$\tilde{S}(0) = \tilde{S}_1 + \tilde{S}_2 = 0 \quad (\text{Ec. VIII.6})$$

Usando las ecuaciones que determinan las condiciones de contorno, y la relación adicional que se obtiene de evaluar la derivada obtenida a partir de la **ec. VIII.4** en $z = 0$,

$$\tilde{S}'(0) = \tilde{\gamma}_1 \tilde{S}_1 + \tilde{\gamma}_2 \tilde{S}_2,$$

puede determinarse que $\tilde{S}_1 = -\tilde{S}_2$ y que la ecuación de ondas acoplada, **ec. VIII.2**, cuando $z = 0$, queda:

$$c_s(\tilde{\gamma}_1 \tilde{S}_1 + \tilde{\gamma}_2 \tilde{S}_2) = -i\tilde{\kappa}, \quad (\text{Ec. VIII.7})$$

o bien:

$$\tilde{S}_1 = -\tilde{S}_2 = -i\tilde{\kappa}/[c_s(\tilde{\gamma}_1 - \tilde{\gamma}_2)] \quad (\text{Ec. VIII.8})$$

Con estos valores de \tilde{S}_1 y \tilde{S}_2 , la amplitud de la onda difractada en el otro extremo del holograma, $z = e$ (donde e es el espesor del holograma), puede obtenerse a partir de la **ec. VIII.4**, de manera que:

$$\tilde{S}(e) = \frac{i\tilde{\kappa}}{c_s(\tilde{\gamma}_1 - \tilde{\gamma}_2)} (e^{\tilde{\gamma}_2 e} - e^{\tilde{\gamma}_1 e}) \quad (\text{Ec. VIII.9})$$

Para continuar con esta línea argumental, se restringirá la orientación de los planos de la red de manera que sean perpendiculares a la superficie del holograma (geometría no inclinada; es decir, $\theta_s = 0$ en **Figura III.4**). Como consecuencia, el vector de la red, \mathbf{k} , será paralelo a dicha superficie. En la **Figura III.6** se ilustra la geometría y se indica la relación vectorial entre $\boldsymbol{\sigma}$, $\boldsymbol{\rho}$ y \mathbf{k} para incidencias según el ángulo de Bragg, $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\rho} - \mathbf{k}$. El vector de propagación de la onda incidente, $\boldsymbol{\rho}$, forma un ángulo θ con los planos de la red y, de la misma manera, el ángulo $\psi = \theta$ con el eje Z . Cuando se satisface la condición de Bragg, $\theta = \theta_0$, el triángulo pasa a ser isósceles, y se tiene la siguiente relación:

$$c_R = \rho_z/\beta = c_s = \sigma_z/\beta = \cos\theta_0 \quad (\text{Ec. VIII.10})$$

La **ec. VIII.10** se considera válida para todos los ángulos de incidencia cercanos al ángulo para el que se satisface la condición de Bragg (algo que está de acuerdo con los resultados experimentales que se han analizado con esta teoría ya que, en el proceso de lectura, la sintonización de la iluminación siempre es muy cercana a la condición de Bragg).

Como los materiales empleados como medios de registro holográfico en el capítulo III cuentan con la propiedad de cambiar su índice de refracción por efecto de la iluminación, este es el tipo de hologramas que resultarán de interés. El propósito es expresar la amplitud de la onda difractada que emerge del holograma, $\tilde{S}(e)$ en la **ec. VIII.9**, en función de los términos más adecuados para el caso de una red sin pérdidas dieléctricas en la que $\alpha = \alpha_l = 0$ (es decir, el material

no presenta absorción o, de forma equivalente, el holograma es de fase). Con el fin de llevar este desarrollo a cabo, conviene definir los parámetros ξ y ν en la forma:

$$\xi = \delta \beta e \sin \theta_0 = \frac{\Gamma e}{2 \cos \theta_0} \quad (\text{Ec. VIII.11})$$

$$\nu = \frac{\kappa e}{\cos \theta_0} = \frac{\pi n_l e}{\lambda_a \cos \theta_0} \quad (\text{Ec. VIII.12})$$

donde Γ es el parámetro función de la geometría del registro definido en la p.165, n_l es la amplitud de modulación del índice de refracción y λ_a la longitud de onda en el vacío. Atendiendo a la **ec. VIII.9**, parece conveniente empezar expresando $(\gamma_1 - \gamma_2)$, $\gamma_1 e$ y $\gamma_2 e$ en función de ξ y ν . Del desarrollo de la teoría de ondas acopladas, se puede obtener:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (2i/e)(\xi^2 + \nu^2)^{1/2} \quad (\text{Ec. VIII.13})$$

$$\gamma_{1,2} e = -i\xi \pm i(\xi^2 + \nu^2)^{1/2} \quad (\text{Ec. VIII.14})$$

VIII.2.1. Ejemplo de ajuste a la teoría de ondas acopladas de Kogelnik (hologramas de transmisión de fase y de volumen).

En este apéndice se pretende recoger un ejemplo de cómo, empleando un programa de *Mathcad*, se han obtenido los parámetros holográficos más relevantes en un caso práctico de ajuste de los valores experimentales obtenidos en el capítulo III a la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de transmisión de fase y de volumen. En particular se considera el caso correspondiente a una muestra de 350 μm que presenta una eficiencia de difracción del 93% y una curva de selectividad angular como la mostrada en la **Figura III.7.b**. En esta situación,

$\theta = 10^\circ$, es el ángulo de incidencia (la mitad del ángulo formado por los haces de escritura);

$n_{\text{solgel}} = 1.46$, es el índice de refracción del medio de registro sol-gel fotopolimerizable;

$e = 350 \mu\text{m}$, es el espesor del medio de registro sol-gel fotopolimerizable;

$\lambda_a = 514 \text{ nm}$, es la longitud de onda de registro en el aire, y

$\lambda_r = 633 \text{ nm}$, es la longitud de onda de reconstrucción (de lectura) en el aire.

Puesto que la condición de Bragg se satisface, en aire y a primer orden se cumple: $2d \sin \theta = \lambda$. Entonces: $d(\theta) = \lambda_a / 2 \sin \theta$; en las condiciones descritas, y usando θ en radianes, $\theta = 10\pi/180$, esto corresponde a un espaciado de la red de $d(\theta) = 1.48 \mu\text{m}$. O, de manera equivalente, a una red de unas 676 líneas/mm.

Por su parte, el proceso de reconstrucción vendrá descrito por el ángulo β , de manera que: $\beta = 2\pi n_{\text{solgel}}/\lambda_r$. De esta manera, la condición de Bragg quedaría, para el proceso de lectura, como: $\sin\theta_r = \lambda_r/2d(\theta)$, de forma que, en este caso, $\theta_r = 12.348^\circ$. Si se llama δ a la desviación del ángulo de reconstrucción respecto al de Bragg y Δn a la modulación del índice de refracción del medio de registro, se pueden definir los parámetros ξ y ν de la manera siguiente:

$$\xi(\delta) = \delta \beta \sin\theta_r \quad \nu(\Delta n) = \frac{\pi e \Delta n}{\lambda_r \cos\theta_r}$$

Estos son los dos parámetros auxiliares que se emplearán más tarde para ajustar los valores experimentales de la intensidad difractada (eficiencia de difracción) a la curva teórica que se obtiene como resultado de la aplicación de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de transmisión de fase y de volumen.

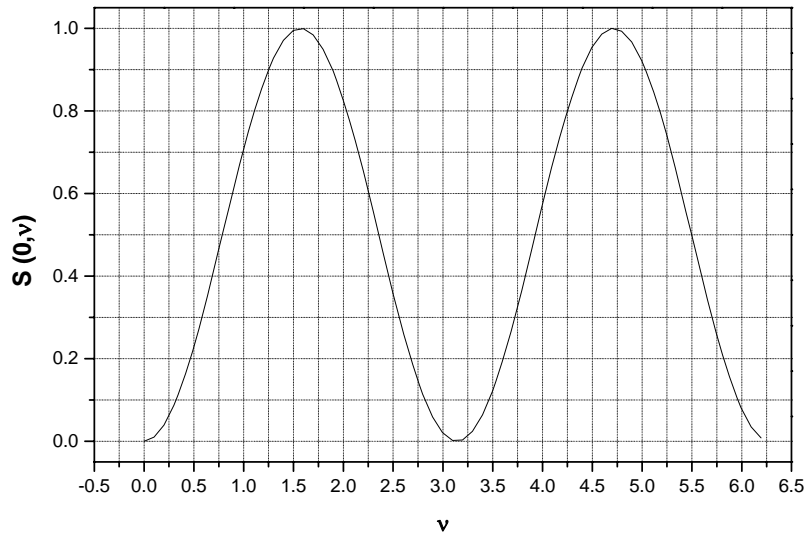


Figura VIII.2. Representación de $S(0, \nu)$. Como se puede observar, el valor de $S(0, \nu_{\text{solgel}}) = 0.929$ está de acuerdo con el valor experimental que se obtuvo.

Para asegurar que es este el caso que se puede considerar, hay que acudir al parámetro de Klein Cook, Q . En este caso, dicho parámetro se define como:

$$Q_i = \frac{2\pi\lambda_i e}{n_{\text{solgel}} d^2(\theta)}, \text{ donde } i \text{ corresponderá al proceso de registro o de lectura según interese;}$$

empleando esta expresión, se obtiene $Q_a = 353.454$ y $Q_r = 435.284$, para los procesos de grabado y lectura, respectivamente. Como en ambos casos $Q > 10$, puede garantizarse que se está trabajando en el régimen de Bragg; es decir, que los hologramas son efectivamente hologramas de transmisión de fase y de volumen. Una vez realizada esta comprobación, se acude a la expresión que da la

eficiencia de difracción de una red de estas características (puesto que la red es de volumen, consideraremos sólo la energía difractada a primer orden):

$$S(\xi, \nu) = \left[\frac{\text{sen}\left(\sqrt{\xi^2 + \nu^2}\right)}{\sqrt{1 + \frac{\xi^2}{\nu^2}}}\right]^2$$

Es claro que para incidencias según la condición de Bragg (que es como se han realizado en el laboratorio durante el proceso de lectura), se verifica que $\delta = 0$ y, por tanto, $\xi(0) = 0$.

Llegados a este punto, se pasa a buscar los parámetros de la red en función de la eficiencia obtenida. Los valores iniciales de los que se parte son: $\nu = 0.96$ (semilla empleada para el ajuste) y $\xi(0) = 0$. Se emplea una función auxiliar, $\eta(\nu)$, para el valor de la eficiencia, el obtenido experimentalmente, de manera que $\eta_{\max}(\nu) = 0.93$. A continuación hay que resolver la ecuación $\nu_{\text{solgel}} = \text{raíz}[S(\xi, \nu) - \eta(\nu), \nu]$; haciéndolo, el valor que se obtiene para este parámetro auxiliar es: $\nu_{\text{solgel}} = 1.301$. Se representa $S(0, \nu)$ en función de ν para observar la dependencia y para garantizar que el valor obtenido se encuentra en el primer cuadrante, es decir, que no se está considerando una situación de sobre-modulación, como efectivamente se puede observar en la **Figura VIII.2**.

Para calcular el espesor efectivo, hay que acudir a la curva de selectividad angular (**Figura III.7.b**) y considerar la variación angular respecto a la condición de Bragg que produce una caída del 50% de la eficiencia inicial; en el caso que se está considerando, $\delta_{50\%} = 0.097^\circ$. Si se toma $x = 2$ como valor inicial para la variable que va a permitir localizar el valor de $\delta_{50\%}$, y se define la función auxiliar que describe la eficiencia de interés como $\tau(x) = S(0, \nu_{\text{solgel}}) \cdot 0.5$, la ecuación que habrá que resolver será:

$$\xi_{50\%} = \text{raíz}[S(x, \nu_{\text{solgel}}) - \tau(x), x],$$

de la que se obtiene como resultado que $\xi_{50\%} = 1.301$. Introduciendo este valor en la expresión del espesor efectivo:

$$e_{\text{eff}} = \frac{\xi_{50\%} \lambda_r}{\delta_{50\%} (\pi / 180) 2\pi n_{\text{solgel}} \text{sen}\theta_r}$$

se obtiene $e_{\text{eff}} = 248.765 \mu\text{m}$.

Por último, empleando este valor para el espesor efectivo, se calcula la amplitud de modulación del índice de refracción a partir de la siguiente expresión:

$$\nu(\Delta n) = \frac{\pi \Delta n e_{\text{eff}}}{\lambda_r \cos \theta_r}$$

de manera que, despejando, se obtienen que:

$$\Delta n = \frac{\nu_{solgel} \lambda_r \cos \theta_r}{\pi e_{eff}}$$

Introduciendo los valores que se han ido obteniendo, el resultado es que la modulación del índice de refracción que se produce en el medio sol-gel fotopolimerizable es:

$$\Delta n = 1.03 \cdot 10^{-3}$$

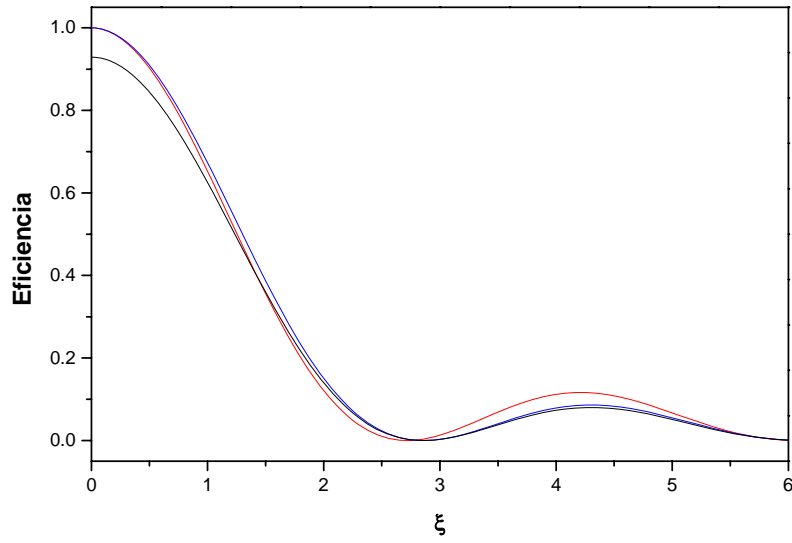


Figura VIII.3. Representación gráfica de $S(\xi, \pi/2)$ normalizada al máximo $[S(0, \pi/2)]$, color rojo, de $S(\xi, \nu_{solgel})$ normalizada al máximo $[S(0, \nu_{solgel})]$, color azul, y $S(\xi, \nu_{solgel})$ sin normalizar, color negro.

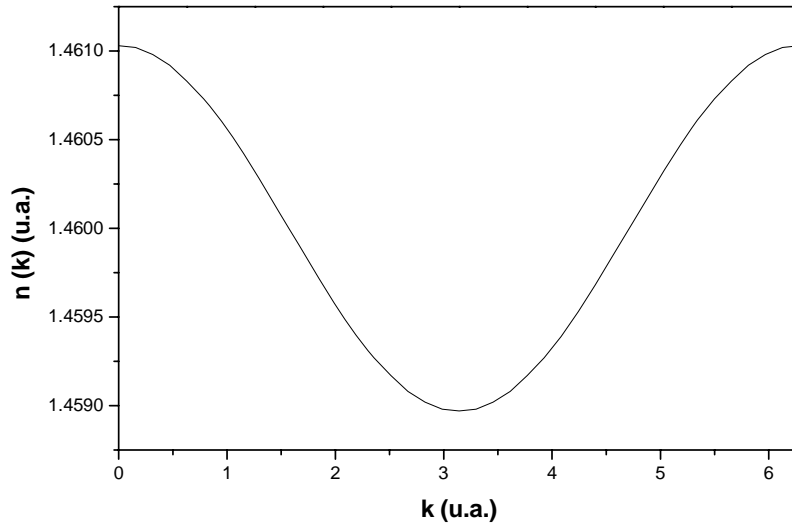


Figura VIII.4. Representación gráfica de $n(k)$, que incluye el efecto de la modulación del índice de refracción del medio de registro.

Las representaciones gráficas correspondientes a los resultados obtenidos se recogen en las **figuras VIII.3 y VIII.4**. En ellas se representan, por una parte, la eficiencia y la eficiencia normalizada (**Figura VIII.3**), así como el aspecto del índice de refracción en distintos puntos de la red, para lo que se representa se representa la función $n(k) = n_{solgel} + \Delta n \cos(k)$ en un periodo (**Figura VIII.4**).

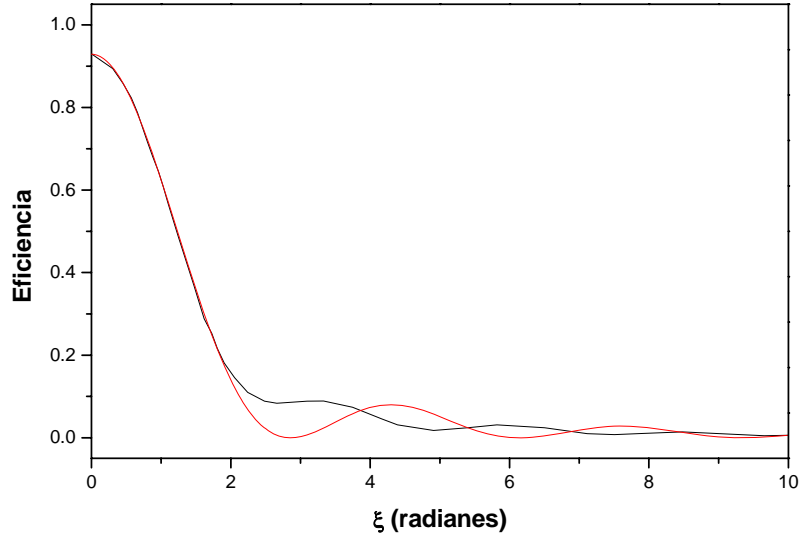


Figura VIII.5. Comparación entre la curva obtenida teóricamente, a partir de los valores de la selectividad angular y la eficiencia con la teoría de ondas acopladas de Kogelnik (línea roja), y la curva de selectividad angular experimental (línea negra).

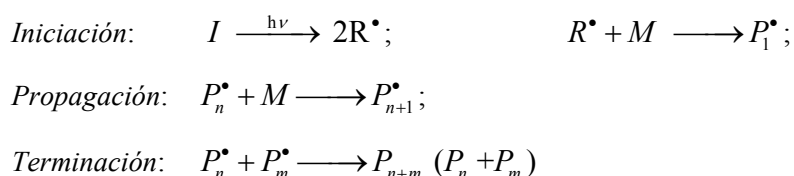
Finalmente, se puede observar la comparación entre la curva obtenida teóricamente (es decir, a partir de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik y de los valores de la selectividad angular y la eficiencia) y la curva de selectividad angular experimental (**Figura VIII.5**). Para ello, se ha empleado la relación existente entre la variación angular respecto a la condición de Bragg (δ) y el parámetro ξ , y se han corregido adecuadamente las unidades (recordar que δ viene en grados):

$$\xi = \delta \sin \theta_r \frac{2\pi n_{solgel}}{\lambda_r} \left(\frac{2\pi}{360} \right)$$

VIII.3. Ecuaciones más relevantes del modelo de creación de hologramas de G. Zhao *et al.*

En este apartado se recogen, resumidas, las ecuaciones más relevantes asociadas al modelo desarrollado por G. Zhao *et al.* para el estudio del proceso de creación de hologramas en medios fotopolimerizables.

Para desarrollarlo, partieron de un sistema fotopolimerizable seco típico formado, inicialmente, por monómeros, una matriz soporte polimérica y un sistema de fotoiniciación de la polimerización. Los monómeros son polimerizados cuando se les expone a cierta iluminación de manera que el porcentaje de monómero polimerizado aumenta con la exposición siguiendo la secuencia que se muestra a continuación:



donde I es el complejo iniciador (fotoiniciador en este caso), $h\nu$ es la energía del fotón incidente, R^\bullet es un radical, P^\bullet representa la unión de monómeros y P_n representa una cadena polimérica.

En esta situación, cuando el material es expuesto a un patrón de franjas interferencial, hay más monómero polimerizando en las zonas iluminadas que en las oscuras. La distribución no-uniforme de la irradiancia produce gradientes de concentración de monómero lo que provoca la difusión de monómero desde las zonas oscuras hacia las zonas iluminadas vecinas. De esta forma, se produce una distribución espacial de densidad de polímero que se traduce en una distribución espacial del índice de refracción de una forma similar. Si aún cierta cantidad de monómero permanece después del tiempo de exposición empleado, se suele proceder a realizar finalmente una iluminación uniforme a fin de polimerizarlo y, así, estabilizar el holograma.

Si se asume que el monómero es libre para difundir a través del material, se puede escribir una ecuación estándar de difusión para describir la evolución de la concentración de monómero, quedando:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x,t) \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \right] - F(x,t)u(x,t) \quad (\text{Ec. VIII.15})$$

donde $u(x,t)$ es la población de monómero, $F(x,t)$ es el ritmo de polimerización y $D(x,t)$ es la denominada constante de difusión que, en realidad, no es una constante debido a que el cambio en la concentración de polímero durante el proceso de registro puede llevar asociado un cambio en la movilidad del monómero. La condición inicial para la ecuación de difusión es:

$$u(x, 0) = U_0, \quad -\infty < x < \infty \quad (\text{Ec. VIII.16})$$

donde U_0 es la concentración inicial de monómero ($U_0 = 3.02 \text{ M}$ en el caso que se viene tratando). Considérese ahora que se pretende grabar como holograma el patrón de iluminación formado por la interferencia de dos ondas planas coherentes (es decir, una red de difracción). La distribución espacial de la irradiancia es:

$$I(x, t) = I_0[1 + V \cos(kx)] \quad (\text{Ec. VIII.17})$$

donde I_0 es la irradiancia promedio, V es la visibilidad de las franjas (definida en el **capítulo III**), $k = 2\pi/\Lambda$, y Λ es el espaciado de las franjas. Si como se ha mencionado, se asume que el ritmo de polimerización es proporcional a la exposición, se puede escribir:

$$F(x, t) = F_0[1 + V \cos(kx)] \quad (\text{Ec. VIII.18})$$

donde $F_0 = \kappa I_0$, y κ es una constante. En este caso, la concentración de monómero será también periódica y, por supuesto, una función de x . De esta manera, se puede escribir la solución a la **ec. VIII.15** en forma de un desarrollo en series de Fourier:

$$u(x, t) = \sum_{i=0}^{\infty} u_i(t) \cos(ikx) \quad (\text{Ec. VIII.19})$$

Como se ha mencionado anteriormente, la variación de la constante de difusión vendrá determinada, en principio, por la distribución de polímero; por tanto, $D(x, t)$ tiene que poder escribirse también como un desarrollo en series de Fourier:

$$D(x, t) = \sum_{i=0}^{\infty} D_i(t) \cos(ikx) \quad (\text{Ec. VIII.20})$$

Los coeficiente de Fourier, $D_i(t)$, suelen ser denominados coeficientes de difusión. Sustituyendo las **ecs. VIII.19** y **VIII.20** en la **ec. VIII.15**, y tomando $F(x, t) = \kappa I(x, t)$, se obtiene:

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{du_i(t)}{dt} \cos(ikx) = & \left[-\sum_{i=0}^{\infty} ik D_i(t) \sin(ikx) \right] \left[-\sum_{i=0}^{\infty} iku_i(t) \sin(ikx) \right] \\ & + \sum_{i=0}^{\infty} D_i(t) \cos(ikx) \left[-\sum_{i=0}^{\infty} (ik)^2 u_i(t) \cos(ikx) \right] \\ & - F_0[1 + V \cos(kx)] \sum_{i=0}^{\infty} u_i(t) \cos(ikx) \end{aligned} \quad (\text{Ec. VIII.21})$$

Al escribir esta expresión en forma de armónicos, se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas:

$$\frac{du_0}{dt} + F_0 u_0 + \frac{1}{2} F_0 V u_1 = 0 \quad (\text{Ec. VIII.22})$$

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} + (D_0 k^2 + F_0)u_1 + F_0 V u_0 + \frac{1}{2} F_0 V u_2 \\ - \frac{1}{2} k^2 \sum_{i=1}^{\infty} [i D_{i+1} u_i - (i+1) D_i u_{i+1}] = 0 \end{aligned} \quad (\text{Ec. VIII.23})$$

[...]

$$\begin{aligned} \frac{du_n}{dt} + (D_0 k^2 n^2 + F_0)u_n + \frac{1}{2} F_0 V (u_{n-1} + u_{n+1}) - \frac{1}{2} k^2 n \sum_{i=1}^{n-1} i D_{n-1} u_i \\ - \frac{1}{2} k^2 n \sum_{i=1}^{n-1} [i D_{i+n} u_i - (i+n) D_i u_{i+n}] = 0, \text{ para } n \geq 2. \end{aligned} \quad (\text{Ec. VIII.24})$$

Las condiciones de contorno utilizadas son:

$$u_n(t=0) = \begin{cases} U_0, & \text{para } n = 0 \\ 0, & \text{para } n > 0 \end{cases} \quad (\text{Ec. VIII.25})$$

Si se asume que las amplitudes de los órdenes mayores al tercero pueden ser ignoradas por ser mucho menores que las correspondientes a órdenes inferiores, se puede reducir el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas a lo siguiente:

$$\frac{du_0(t)}{dt} = -F_0 u_0(t) - \frac{1}{2} F_0 V u_1(t) \quad (\text{Ec. VIII.26})$$

$$\frac{du_1(t)}{dt} = -F_0 V u_0(t) - [k^2 D_0(t) + F_0] u_1(t) - \left[\frac{1}{2} F_0 V + k^2 D_1(t) \right] u_2(t) \quad (\text{Ec. VIII.27})$$

$$\begin{aligned} \frac{du_2(t)}{dt} = & \left[\frac{1}{2} F_0 V + k^2 D_1(t) \right] u_1(t) - [4k^2 D_0(t) + F_0] u_2(t) \\ & - \left[\frac{1}{2} F_0 V + 3k^2 D_1(t) \right] u_3(t) \end{aligned} \quad (\text{Ec. VIII.28})$$

$$\frac{du_3(t)}{dt} = \left[\frac{1}{2} F_0 V + 3k^2 D_1(t) \right] u_2(t) - [9k^2 D_0(t) + F_0] u_3(t) \quad (\text{Ec. VIII.29})$$

Ahora hay que pasar a considerar la variación de los coeficientes de difusión, [los coeficientes de la serie de Fourier que se muestra en la **ec. VIII.20**, $D_i(t)$]. De la expansión mostrada en la **ec. VIII.20**, se toman sólo los términos a orden cero y a primer orden, D_0 y D_1 . Esto resulta en una distribución sinusoidal para $D(x,t)$ que no es estrictamente válida en el régimen de no-linealidades muy notables. Sin embargo, como se mostrará más tarde, los resultados se ven

afectados, fundamentalmente, por D_0 ; incluso los términos a primer orden tienen muy poca relevancia, muy poco peso. Así, se tiene:

$$D(x, t) = D_0(t) + D_1(t)\cos(kx) \quad (\text{Ec. VIII.30})$$

La constante de difusión se considera que decrece exponencialmente con la exposición o con el ritmo de polimerización (recordar que $F_0 = \kappa I_0$). De esta forma, espacialmente, habrán valores máximos y mínimos de $D(x, t)$ que se corresponderán con los máximos y mínimos de exposición [$\cos(kx) = \pm 1$] de la forma siguiente:

$$D_{\max}(t) = D_a e^{-\alpha F_0(1-V)t} \quad (\text{Ec. VIII.31})$$

$$D_{\min}(t) = D_a e^{-\alpha F_0(1+V)t} \quad (\text{Ec. VIII.32})$$

donde D_a es la constante de difusión inicial y α es una constante que caracteriza el ritmo de decrecimiento de los coeficientes de difusión (que, como ya se mencionó, decrecían a medida que aumentaba la concentración de polímero). De las **ecs. VIII.30-VIII.32**, se obtiene:

$$D_0(t) = \frac{1}{2}[D_{\max}(t) + D_{\min}(t)] = D_a e^{-\alpha F_0 t} \cosh(\alpha F_0 V t) \quad (\text{Ec. VIII.33})$$

$$D_1(t) = \frac{1}{2}[D_{\min}(t) - D_{\max}(t)] = -D_a e^{-\alpha F_0 t} \sinh(\alpha F_0 V t) \quad (\text{Ec. VIII.34})$$

Sustituyendo las **ecs. VIII.33 y VIII.34** en las ecuaciones que van de la **ecuación VIII.26** a la **VIII.29**, y tomando $\xi = F_0 t$, se llega a:

$$\frac{du_0(\xi)}{d\xi} = -u_0(\xi) - \frac{1}{2} V u_1(\xi) \quad (\text{Ec. VIII.35})$$

$$\begin{aligned} \frac{du_1(\xi)}{d\xi} = & -V u_0(\xi) - [1 + \text{Re}^{-\alpha \xi} \cosh(\alpha V \xi)] u_1(\xi) \\ & - \left[\frac{1}{2} V - \text{Re}^{-\alpha \xi} \sinh(\alpha V \xi) \right] u_2(\xi) \end{aligned} \quad (\text{Ec. VIII.36})$$

$$\begin{aligned} \frac{du_2(\xi)}{d\xi} = & \left[\frac{1}{2} V - \text{Re}^{-\alpha \xi} \sinh(\alpha V \xi) \right] u_1(\xi) \\ & - [1 + 4 \text{Re}^{-\alpha \xi} \cosh(\alpha V \xi)] u_2(\xi) \\ & - \left[\frac{1}{2} V - 3 \text{Re}^{-\alpha \xi} \sinh(\alpha V \xi) \right] u_3(\xi) \end{aligned} \quad (\text{Ec. VIII.37})$$

$$\frac{du_3(\xi)}{d\xi} = \left[\frac{1}{2} V - 3 \text{Re}^{-\alpha \xi} \sinh(\alpha V \xi) \right] u_2(\xi)$$

$$-\left[1 + 9Re^{-\alpha\xi} \cosh(\alpha V\xi)\right]u_3(\xi) \quad (\text{Ec. VIII.38})$$

donde $R = D_a k^2 / F_0$ (**ec. VIII.39**) es la relación entre el ritmo de difusión, $D_a k^2$, y el de polimerización, F_0 . Por su parte, el parámetro ξ es proporcional a la exposición ($\xi = \kappa I_0 t$).

La concentración de monómero polimerizado después de un cierto tiempo t viene dada por:

$$N(x, t) = \int_0^t F(x, t') u(x, t') dt' \quad (\text{Ec. VIII.40})$$

Si se sustituyen las **ecs. VIII.18** y **VIII.19** en la **ec. VIII.40**, esto permite escribir $N(x, t)$ de la forma:

$$N(x, t) = N_0(t) + N_1(t) \cos(kx) + N_2(t) \cos(2kx) + \dots \quad (\text{Ec. VIII.41})$$

donde las amplitudes de los armónicos de los órdenes menores pueden escribirse como función de ξ de la manera siguiente:

$$N_0(\xi) = \int_0^\xi \left[u_0(\xi') + \frac{1}{2} V u_1(\xi') \right] d\xi' \quad (\text{Ec. VIII.42})$$

$$N_1(\xi) = \int_0^\xi \left[V u_0(\xi') + u_1(\xi') + \frac{1}{2} V u_2(\xi') \right] d\xi' \quad (\text{Ec. VIII.43})$$

$$N_2(\xi) = \int_0^\xi \left[\frac{1}{2} V u_1(\xi') + u_2(\xi') + \frac{1}{2} V u_3(\xi') \right] d\xi' \quad (\text{Ec. VIII.44})$$

$$N_3(\xi) = \int_0^\xi \left[\frac{1}{2} V u_2(\xi') + u_3(\xi') \right] d\xi' \quad (\text{Ec. VIII.45})$$

La distribución de la concentración de polímero será la que determine la modulación del índice de refracción y, por tanto, las propiedades difractivas del holograma. Si se asume una relación aproximadamente lineal entre la concentración de polímero y el índice de refracción, del tipo:

$$n(x, \xi) = n_{av} + C \sum_{i=0}^{M=3} N_i(\xi) \cos(ikx),$$

entonces la **ec. VIII.41** permitiría obtener el perfil de la red de fase en términos de los tres primeros armónicos. Si se considera que se está trabajando en el régimen de Bragg (que es el caso en el que nos encontramos, como se demostrará posteriormente en la parte experimental) y, además, se tiene en cuenta que experimentalmente nunca se ha observado más de un orden de difracción, comportándose por tanto como una red cosenoidal [$n(x, \xi) = n_{av} + \Delta n(\xi) \cdot \cos kx$], puede asumirse que, aunque los armónicos de orden superior de la concentración de polímero aporten, es correcta la aproximación a primer orden [$\Delta n(\xi) \approx C \cdot N_1(\xi)$], dado que si se pretende posteriormente comparar y/o emplear resultados obtenidos con la teoría de ondas acopladas de Kogelnik, es esta aproximación de primer orden la más correcta que puede realizarse.

VIII.4. Ecuaciones más relevantes del modelo de creación de hologramas de J. T. Sheridan *et al.*

Una vez mostradas en el apartado anterior las ecuaciones más relevantes asociadas al modelo desarrollado por G. Zhao *et al.* para el estudio del proceso de creación de hologramas en medios fotopolimerizables, en este apartado se recogen, resumidas, las ecuaciones más relevantes asociadas al modelo desarrollado por J. T. Sheridan *et al.* para el estudio de dicho proceso.

En el apéndice anterior, se presentaba un modelo empleado para explicar la formación y el almacenamiento de hologramas en materiales fotopolimerizables, basado en la difusión del monómero a través de la matriz soporte y en su polimerización, ambas fotoinducidas. Si bien este modelo proporciona una cierta visión de los procesos físicos que están involucrados, predice de forma incorrecta que cuanto mayor es la frecuencia espacial de la red de difracción grabada, más ideal es dicha red. Según G. Zhao *et al.*, el contraste de la red simulada aumenta con la frecuencia espacial, cuando es bien conocido que, en general, el material de registro impone un límite físico fundamental para el mínimo periodo grabable de red, la máxima frecuencia o máximo número de líneas por milímetro, l/mm (su resolución espacial), que depende del mecanismo de registro que se produce en dicho material, por lo que debería esperarse que frecuencias altas, al menos a partir de una cierta frecuencia espacial, tuvieran menor contraste (contraste entendido como amplitud de modulación). Pero, además, pueden esgrimirse varias razones prácticas por las que esta predicción teórica está en desacuerdo con los resultados experimentales. El registro de redes de alta frecuencia espacial requiere de un muy buen aislamiento frente a vibraciones durante la exposición. Un mal aislamiento o un tiempo de exposición demasiado largo causará un ensanche acumulativo del perfil de la red.

En el modelo de G. Zhao *et al.*, al igual que en todos los modelos previos, se asumía que la respuesta del fotopolímero a la luz incidente era local, es decir, el efecto producido en un punto en un momento determinado lo consideraban independiente de todos los efectos producidos en otros momentos y otros puntos en el medio. En el modelo desarrollado por J. T. Sheridan *et al.*, se plantea que la respuesta del material es no-local, es decir, la respuesta en el punto x en el tiempo t depende de lo que ocurre en el punto x' en el tiempo t' . Esta respuesta no-local puede provenir de multitud de efectos físicos; en particular, puede provenir del propio mecanismo de registro del material. En el caso de fotopolímeros secos, las redes se forman cuando la variación del número de cadenas poliméricas comienza simultáneamente en todas las áreas iluminadas dentro del material. Las cadenas, posteriormente, crecen desde su punto de inicio, lo que produce la propagación (*spreading*) del polímero. J. T. Sheridan *et al.* proponen que este crecimiento de las cadenas es la razón para considerar que la respuesta es no-local (otras posibles causas como pueden serlo la

dispersión difusa de luz durante el registro no son consideradas en este modelo). A grandes rasgos, lo que presentan es la forma en la que pueden considerarse, matemáticamente, estos efectos no-locales. Consideran que el crecimiento de las cadenas de polímero desde cualquier punto de iniciación es isotrópico. También asumen que la longitud de las cadenas crece desde su punto de iniciación y que las direcciones de los vectores de unión de los polímeros pueden ser descritas con una función distribución macroscópica. Para representar la propagación de las cadenas de polímero, introducen dos funciones macroscópicas de densidad de probabilidad (*probability density functions*, PDFs): una PDF para la longitud de las cadenas, y otra PDF para la velocidad de crecimiento de las mismas, que dan la probabilidad de que una cadena tenga un valor determinado del parámetro correspondiente en cada caso.

Es decir, representan la probabilidad de la existencia de una cadena de longitud efectiva L mediante:

$$P[L] = \frac{e^{-(L-L_m)^2 / 2\sigma_L}}{\sqrt{2\pi\sigma_L}}, \quad (\text{Ec. VIII.46})$$

y la probabilidad de la existencia de una cadena creciendo a una velocidad v mediante:

$$P[v] = \frac{e^{-(v-v_m)^2 / 2\sigma_v}}{\sqrt{2\pi\sigma_v}}, \quad (\text{Ec. VIII.47})$$

donde L_m es la longitud media efectiva de la cadena y σ_L la variancia de la distribución de longitudes de cadena, mientras que v_m es la velocidad media de crecimiento de la cadena y σ_v la variancia de la distribución de velocidades. En ambos casos, asumen que las PDFs de los dos parámetros pueden aproximarse correctamente por distribuciones de tipo gaussiano. Para asegurar que los valores negativos, sin sentido físico alguno, tengan muy poca probabilidad de existir (es decir, que más del 99% de la población total tenga valor positivo y esté distribuida normalmente), asumen que $L_m - 2\sqrt{2\sigma_L} > 0$ y que $v_m - 2\sqrt{2\sigma_v} > 0$.

A continuación, examinan el caso en que dos puntos, x y x' , están separados una distancia $x - x'$ en el medio de registro. Si $x - x' > L_m + 2\sqrt{2\sigma_L}$, entonces un número despreciable (menor al 1%) de cadenas con origen en x' tendrán la suficiente longitud efectiva como para alcanzar x . Pero, si $x - x' < L_m - 2\sqrt{2\sigma_L}$, casi todas las cadenas cuyo crecimiento empieza en x' alcanzarán x . De forma similar, pueden definirse velocidades efectivas mínima y máxima. Dividiendo la separación máxima conectable efectiva $[(x-x')|_{\max}]$ por la velocidad mínima efectiva ($v|_{\min}$), se deriva una expresión para el tiempo máximo efectivo de tránsito entre dos puntos, T_{\max} ,

$$T_{\max} \approx \frac{(x - x')|_{\max}}{v|_{\min}} = \frac{L_m + 2\sqrt{2\sigma_L}}{v_m - 2\sqrt{2\sigma_v}} \quad (\text{Ec. VIII.48})$$

El parámetro temporal T_{\max} es de especial relevancia. Dado cualquier instante de tiempo posterior a T_{\max} , se puede asegurar que más del 99% de todas las cadenas que empezaron a crecer en x' y que son lo suficientemente largas como para alcanzar x , darán lugar a una cierta cantidad de polímero en x . En el desarrollo de su modelo, asumen que para tiempos que excedan de este intervalo de tiempo, T_{\max} , la concentración de monómero en x' varía muy poco. En este caso, después de un periodo de tránsito inicial dentro del sistema, el efecto acumulativo de la posición x' sobre x estará instantáneamente gobernada por la cantidad de polimerización en el punto x' . Si la iniciación de cadenas en el punto x' cambia de forma lenta con el tiempo, eventualmente se alcanza un estado estacionario en x . En cualquier tiempo después de un cierto periodo de tránsito, T_{\max} , todas las posibles combinaciones longitud de cadena/velocidad de los polímeros iniciados en x' que pueden alcanzar la posición x , estarán presentes simultáneamente en dicha posición. En este sentido, hablan de un promedio sobre el intervalo de tiempo T_{\max} para encontrar el efecto acumulado de x' en x . En otras palabras, si el crecimiento de la red es rápido comparado con otros efectos temporales dentro del medio, es decir, lo son los ritmos de difusión y polimerización del monómero, cualquier cambio en la concentración de monómero promediada temporalmente en x' dará efectivamente lugar a un cambio instantáneo en la cantidad de monómero polimerizado promediado temporalmente en la posición x . Así, lo que hacen es asumir que la respuesta temporal no-local proveniente del crecimiento de las cadenas de polímero puede ser modelizada mediante el uso de una respuesta espacial no-local equivalente de naturaleza instantánea, que es el gran punto de este modelo.

Siguiendo la notación de G. Zhao *et al.*, J. T. Sheridan *et al.* proponen la siguiente forma no-local extendida de la ecuación de transporte unidimensional, en una película de fotopolímero, para la concentración de monómero, $u(x,t)$:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x,t) \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \right] - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^t R(x,x';t,t') F(x',t') u(x',t') dt' dx' \quad (\text{Ec. VIII.49})$$

En esta ecuación, $D(x,t)$ es lo que se conoce como la constante de difusión y $F(x',t')$ representa el ritmo de polimerización [ritmo de desaparición de $u(x',t')$] en el punto x' en el instante t' . La función de respuesta no-local, $R(x,x';t,t')$, representa el efecto que produce la concentración de monómero en la localización x' y t' sobre la cantidad de material que es polimerizado en x en un instante t .

Como fue discutido al inicio de este apéndice, argumentan que el promediado tiene lugar sobre los efectos temporales y que, por tanto, se puede asumir una respuesta equivalente de

naturaleza instantánea. Usando este argumento respecto a las escalas de tiempo, asumen que tras el intervalo de tiempo T_{max} , otros procesos varían muy poco:

$$F(x', t')u(x', t') \approx F(x', t' \pm T_{max})u(x', t' \pm T_{max}) \quad (\text{Ec. VIII.50})$$

Ahora, hay que asumir que la función de respuesta no-local puede separarse en el producto de dos funciones, una de respuesta espacial y otra de respuesta temporal: $R(x, x'; t, t') = R(x, x')T(t, t')$. La respuesta puramente temporal tiene en cuenta los efectos pasados acontecidos en el intervalo $0 \leq t' < t$. En el límite local, la función de respuesta temporal debe contar con la siguiente propiedad matemática:

$$\lim_{T_{max} \rightarrow 0} [T(t', t)] = \delta(t' - t) \quad (\text{Ec. VIII.51a})$$

Más aún, argumentan que sólo los eventos que se producen en el pasado “reciente”, cuantificado a través de T_{max} , darán lugar a efectos temporales no-locales relevantes. La respuesta temporal deberá cumplir, por tanto, que

$$\int_{-\infty}^t T(t', t) dt' = 1 \approx \int_{t-T_{max}}^t T(t', t) dt' \quad (\text{Ec. VIII.51b})$$

En la **ec. VIII.51b**, los límites de integración indican que la respuesta temporal opera sólo en el intervalo $t - T_{max} \leq t' < t$ (esto es importante porque permite tener una expresión sencilla y desacoplar la integral).

Empezando con la **ec. VIII.49** y aplicando las **ecs. VIII.50** y **VIII.51b**, se llega a:

$$\begin{aligned} \int_0^t R(x, x'; t, t') F(x', t') u(x', t') dt' &\approx \\ &\approx \left[\int_{t-T_{max}}^t R(x, x') T(t, t') dt' \right] F(x', t) u(x', t) \approx \\ &\approx R(x, x') F(x', t) u(x', t) \end{aligned} \quad (\text{Ec. VIII.52})$$

Cuando se combinan estos resultados, la ecuación de difusión (**Ec. VIII.49**) pasa a ser:

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x, t) \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right] - \int_{-\infty}^{+\infty} R(x, x') F(x', t) u(x', t) dx' \quad (\text{Ec. VIII.53})$$

Analizándolo, es claro que cuando la respuesta espacial es local, es decir, $R(x, x') = \delta(x - x')$, se recupera la ecuación de difusión unidimensional para la concentración de monómero estándar (**ec. VIII.15**).

Para resolver la **ec. VIII.53**, debe asumirse una determinada forma para la función de respuesta espacial. La función respuesta proviene del crecimiento de las cadenas desde el punto en el que son iniciadas hacia las regiones adyacentes. Aunque, en principio, no tenga por qué ser igual, parece razonable considerar que estará relacionada con la PDF de las longitudes de las cadenas.

Más aún, asumen que el crecimiento de las cadenas es espacialmente isótropo y, por ello, esperan que la respuesta sea una función par en $x - x'$. También parece físicamente razonable asumir que la probabilidad de que una cadena iniciada en x' influya en lo que ocurre en x decrezca a medida que la distancia entre los dos puntos aumenta. Finalmente, a medida que el proceso se aproxima al límite local (σ aproximándose a cero), la función respuesta debe aproximarse a una función delta. Una función matemática que cumple todos estos criterios es:

$$R(x - x') = \frac{e^{-(x-x')^2/2\sigma}}{\sqrt{2\pi\sigma}} \quad (\text{Ec. VIII.54a})$$

donde se refieren a la raíz cuadrada de la variancia, $\sqrt{\sigma}$, como la longitud de respuesta no-local, es decir, el parámetro que caracteriza la escala de longitudes en las que los efectos no-locales son relevantes. Puede observarse que efectivamente se verifica que:

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{e^{-(x-x')^2/2\sigma}}{\sqrt{2\pi\sigma}} = \delta(x - x')$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-(x-x')^2/2\sigma}}{\sqrt{2\pi\sigma}} dx' = 1 \quad (\text{Ec. VIII.54b})$$

A continuación, se introduce la solución propuesta a la **ec. VIII.53**. Prácticamente, se sigue el método de G. Zhao *et al.*, solo que considerando la respuesta no-local que se presenta en la **ec. VIII.54a** y con la condición inicial $u(x,0) = 100$ para $-\infty < x < +\infty$ (es decir, se estará trabajando en % de U_0). Siguiendo sus argumentos, asumen una iluminación modulada según la **ec. VIII.17**, donde I_0 , V , k y Λ son los parámetros que se definían en dicha ecuación. Asimismo, asumen que el ritmo de polimerización es directamente proporcional a la intensidad con la que se expone y, por tanto, $F(x,t)$ tiene la forma de la **ec. VIII.18**, donde $F_0 = \kappa I_0$ y κ es una constante fija.

VIII.5. Proceso de ajuste y análisis de los datos correspondientes al proceso de registro y almacenamiento de los hologramas según el modelo de J. T. Sheridan *et al.*

En este apéndice se detalla el proceso seguido para caracterizar la formación y el almacenamiento de las redes de difracción en el material sol-gel de almacenamiento holográfico. En él, tras empezar resolviendo de manera numérica las ecuaciones que fueron presentadas en la sección III.3.3.1 (las ecs. III.17a - 17d para describir la concentración de monómero y las ecs. III.19a - 19d para hacerlo con la población de monómero polimerizado), se compara lo obtenido teóricamente con la curva de crecimiento de la eficiencia de difracción experimental adquirida durante el registro de una red de difracción. La forma de presentarlo en este apartado será la siguiente: se empleará el caso de las muestras tipo GP0, con una eficiencia máxima media del 78%, para explicar detalladamente el procedimiento de análisis seguido y, luego, para finalizar la sección, se compararán estos resultados con los obtenidos para el resto de los tipos de muestras con el fin de extraer alguna conclusión sobre el efecto que ir variando la matriz soporte del medio de registro puede tener sobre los parámetros que describen el proceso de grabado en el medio en cuestión.

VIII.5.1. Resolución numérica de las ecuaciones correspondientes al modelo de J. T. Sheridan *et al.* Ejemplo: GP0.

Para ilustrar la manera en que se han resuelto numéricamente las ecuaciones correspondientes al modelo de J. T. Sheridan *et al.*, se ha empleado como ejemplo una muestra tipo GP0 con una eficiencia máxima de difracción del 78%. Para resolver dichas ecuaciones, se ha empleado un programa de *Mathcad*. Este programa utiliza la instrucción *Rkfixed*, por lo que, si es posible, conviene transformar las ecuaciones diferenciales resueltas en funciones.

De igual manera, conviene definir una serie de herramientas que van a ser empleadas a lo largo de todo el análisis teórico de los resultado experimentales, sobre todo, durante los procesos de optimización del modelo que han sido llevados a cabo. Se crean dos funciones genéricas de apoyo que permitirán calcular la matriz en la que se escriben los valores del error cuadrático medio en función de los valores de dos variables, *a* y *b* y, posteriormente, localizar el mínimo valor de error (esto se hará, en general, para la optimización conjunta de las variables *a* y *b*):

- | | |
|-----------------------------------|---|
| Range2Vec (<i>s,e,i</i>) | que transforma un rango definido en vector (el rango definido por <i>s</i> y <i>e</i> en el vector <i>v</i>); |
| Locate (<i>M,c</i>) | que localiza las coordenadas de los índices de una matriz, <i>M</i> , que cumplen una condición definida por <i>c</i> . |

```

Range2Vec(s,e,i):=
    count ← 0
    para i ∈ s, s + i..e
        v_count ← i
        count ← count + 1
    v

```

```

Locate(M,c):=
    i ← 0
    L ← 0
    para m ∈ 0..rows(M) - 1
        para n ∈ 0..cols(M) - 1
            si c(Mm,n) = 1
                L(i) ←  $\begin{pmatrix} m \\ n \end{pmatrix}$ 
                i ← i + 1
    L

```

Asimismo, se crea la función que calculará la matriz de errores cuadráticos en función del rango definido para **a** y **b**:

```

"f: funcion bivaluada f(a,b)"
"a_i y a_f: inicio y fin de rango para a; n_a: n° de elementos para a"
"b_i y b_f: inicio y fin de rango para b; n_b: n° de elementos para b"
CreaMatriz(f,a_i,a_f,b_i,b_f,n_a,n_b):=
    a_eje ← Range2Vec  $\left[ a_i, a_f, \frac{(a_f - a_i)}{n_a} \right]$ 
    b_eje ← Range2Vec  $\left[ b_i, b_f, \frac{(b_f - b_i)}{n_b} \right]$ 
    para i ∈ 0..n_a
        para j ∈ 0..n_b
            Matrizij ← f(a_ejei, b_ejej)
    Matriz

i ← 0
U ← 0
para j ∈ 0..rows(V) - 1
    si c(Vj) = 1
        U ←  $\begin{pmatrix} V_j \\ j \end{pmatrix}$ 
        i ← i + 1
U

```

Una vez hecho esto, para extraer cierta información de los resultados experimentales obtenidos (los resultantes de la caracterización holográfica del medio sol-gel desarrollado), se parte

de las ecuaciones obtenidas a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.* que, como ya se ha comentado, son una extensión de las obtenidas con el modelo de G. Zhao *et al.* que permite considerar efectos no-locales (las **ecuaciones III.17a - 17d**). Para ello, se empieza por **definir** los parámetros experimentales empleados para el registro de **la red de difracción**:

$e = 250 \mu\text{m}$	espesor de la capa que actúa de forma efectiva como holograma (espesor efectivo),
$\lambda = 0.633 \mu\text{m}$	longitud de onda (λ) de lectura,
$\theta = 12.348^\circ$	ángulo de incidencia de lectura de la red.

El periodo de la red grabada vendrá dado por Λ :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin\left(\theta - \frac{\pi}{180}\right)} \quad \Lambda = 1.48\mu\text{m},$$

por lo que el número de ondas de la red de Bragg, k , será:

$$k = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad k = 4.245\mu\text{m}^{-1},$$

que será la frecuencia de la red grabada (dato experimental).

VIII.5.1.1. Resolución de las ecuaciones que describen las poblaciones de monómero y de polímero.

Para poder resolver la ecuación diferencial, hay que definir una serie de parámetros y variables, a saber:

$V = 0.77$	Visibilidad (dato experimental, sección III.2.2)
$\alpha = 0$	Se considera que los coeficientes de difusión son constantes en el tiempo, al menos durante el proceso de formación de la red; por ello, el valor semilla $\alpha_l = 0$. No obstante, este valor se deja como variable, pudiendo cambiar durante el proceso de optimización.
$\sigma = 0.01 \mu\text{m}^2$	Se considera un caso en el que se tienen en cuenta los efectos de vecinos que distan de la molécula de monómero cuyo movimiento se analiza una longitud de 1/10 de un periodo de la red ($\approx 0.15\mu\text{m}$). No obstante, este valor también se deja como variable, pudiendo cambiar durante el proceso de optimización.
R	se deja como variable; el valor que se tomará como semilla será $R_l = 0.30$.

Las ecuaciones que quedan y que, posteriormente, habrá que integrar para encontrar las funciones (lo son de ξ) que describen las evoluciones temporales de las componentes de los distintos armónicos en que se descompone la población de monómero [$u(x,t) = u_0(t) + u_1(t)\cos kx + u_2(t)\cos 2kx + \dots$], serán básicamente las **ecuaciones III.17a - 17d**, rescritas de manera que las y_i representen las amplitudes de los armónicos, u_i ; por su parte, R_r y α_r son las variables asociadas a α y R , respectivamente:

$$\frac{d}{d\xi} y_0(\xi) = -y_0(\xi) - \frac{V}{2} y_1(\xi) = D_1 \quad (\text{Ec. VIII.55a})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} y_1(\xi) = & -e^{\frac{-\sigma k^2}{2}} V y_0(\xi) - \left(e^{\frac{-\sigma k^2}{2}} + R r e^{-\alpha r \xi} \cosh(\alpha r V \xi) \right) y_1(\xi) + \\ & - \left(\frac{V}{2} e^{\frac{-\sigma k^2}{2}} - R r e^{-\alpha r \xi} \sinh(\alpha r V \xi) \right) y_2(\xi) = D_2 \end{aligned} \quad (\text{Ec. VIII.55b})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} y_2(\xi) = & \left(\frac{V}{2} e^{-2\sigma k^2} - R r e^{-\alpha r \xi} \sinh(\alpha r V \xi) \right) y_1(\xi) - [e^{-2\sigma k^2} + 4 R r e^{-\alpha r \xi} \cosh(\alpha r V \xi)] y_2(\xi) + \\ & - \left(\frac{V}{2} e^{-2\sigma k^2} - 3 R r e^{-\alpha r \xi} \sinh(\alpha r V \xi) \right) y_3(\xi) = D_3 \end{aligned} \quad (\text{Ec. VIII.55c})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} y_3(\xi) = & \left(\frac{V}{2} e^{\frac{-9\sigma k^2}{2}} - 3 R r e^{-\alpha r \xi} \sinh(\alpha r V \xi) \right) y_2(\xi) + \\ & - \left(e^{\frac{-9\sigma k^2}{2}} + 9 R r e^{-\alpha r \xi} \cosh(\alpha r V \xi) \right) y_3(\xi) = D_4 \end{aligned} \quad (\text{Ec. VIII.55d})$$

El **procedimiento seguido para la resolución de las ecuaciones** diferenciales que describen las poblaciones de monómero y de polímero ha sido el siguiente:

- a) definición de las condiciones iniciales, de forma que sólo la primera componente, el primer armónico, sea distinto de cero inicialmente; es decir:

$$Cond_{ini}(ic) = \begin{pmatrix} 100 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \% \\ \% \end{pmatrix}$$

El símbolo % indica que tanto R como α son parámetros variables.

b) definición del vector derivada. Resulta sencillo de hacer a partir de las igualdades que se muestran en las **ecs. VIII.55a-d** (como se puede observar, se han incorporado dos términos más en el vector derivada que son las derivadas de los parámetros R y α que, en origen, habían sido consideradas variables para el proceso de ajuste, pero que son constantes con ξ , $dR/d\xi = d\alpha/d\xi = 0$):

$$D(\xi, y) = \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ D_4 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Se define el punto de inicio, el final y el número de ellos que son tenidos en cuenta (rango en el que estará definida la solución): $Start = 0$; $end = 15$; $Npoints = 300$. Posteriormente, se pasa toda la información a una de las funciones de resolución de ecuaciones diferenciales, *rkfixed*, que emplea una rutina de cuarto orden de paso fijo basada en el método de *Runge-Kutta*:

$$U(R, \alpha) := \left| \begin{array}{l} ic \leftarrow \begin{pmatrix} 100 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ R \\ \alpha \end{pmatrix} \\ Z \leftarrow rkfixed(ic, start, end, Npoints, D) \end{array} \right.$$

De esta manera, U será una función de R_I y α_I . **U contiene el vector solución.**

c) representación de las componentes que describen la población de monómero $[u_0(\xi), u_1(\xi), u_2(\xi), u_3(\xi)]$. La solución gráfica a las ecuaciones que describen la población de monómero, con las condiciones iniciales que se acaban de mostrar, tendrán el aspecto siguiente (**Figura VIII.6**):

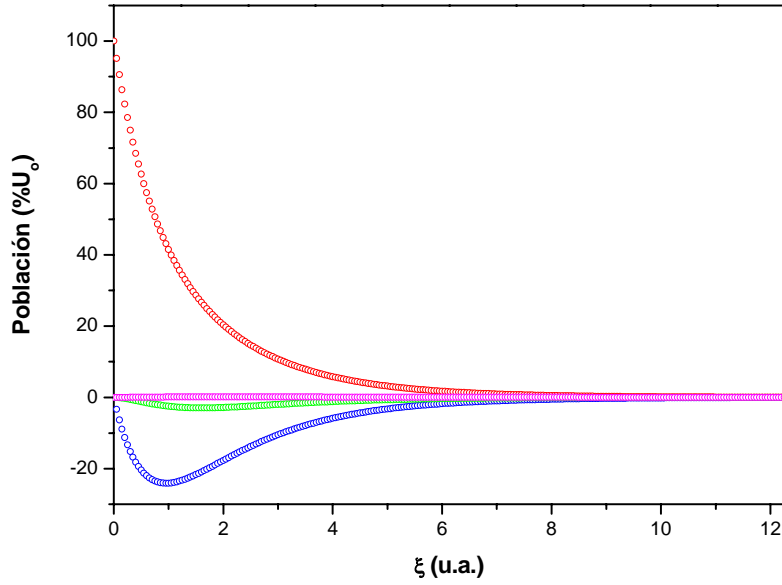


Figura VIII.6. Evolución de las componentes que describen la población de monómero (solución a las **ecs. VIII.55a-d**) como función de ξ (u_0 en color rojo, u_1 en color azul, u_2 en color verde y u_3 en color magenta) para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media.

d) cálculo de las componentes que describen la población de polímero, a partir de las que definen la evolución de la población de monómero. Para hacerlo, se crea primero una función de interpolación que permita integrar de manera cómoda cada componente (desafortunadamente, hacer esto hace que el programa de ajuste vaya muy lento):

$$\begin{aligned} \text{us_0}(\xi) &= \text{linter}(U^{(0)}, U^{(1)}, \xi); & \text{us_1}(\xi) &= \text{linter}(U^{(0)}, U^{(2)}, \xi); \\ \text{us_2}(\xi) &= \text{linter}(U^{(0)}, U^{(3)}, \xi); & \text{us_3}(\xi) &= \text{linter}(U^{(0)}, U^{(4)}, \xi); \end{aligned}$$

En general,

$$\text{Interp_U_i}(\xi, M) = \text{linter}(M^{(0)}, M^{(i+1)}, \xi);$$

Se define una función que dependa de $R(\%)$, de $\alpha(\%)$ y de ξ , hecha a partir de las componentes de monómero interpoladas, que nos permita conocer la población de monómero polimerizado (al menos su componente a orden 1 ya que, al ser los resultados comparados con los obtenidos a partir de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de fase y de volumen, y ser esta una aproximación a orden 1, parece razonable tomar en consideración sólo esta componente):

$$u_N_interp(R, \alpha, \xi, \sigma) := \begin{cases} ZU \leftarrow Funcion(R, \alpha) \\ N_1 \leftarrow \int_0^\xi \left[V \times Interp_U_0(v, ZU) + Interp_U_1(v, ZU) + \frac{1}{2} V \times Interp_U_2(v, ZU) \right] e^{\frac{-\sigma k^2}{2}} dv \end{cases}$$

Ejemplo: $u_N_interp(R_1, \alpha_1, 3, 0.01) = 26.447$

Para intentar ir más rápido, se define de nuevo la función anterior pero a partir de una integración numérica de los parámetros. Para esto, primero hay que definir la integral numérica de dos vectores (Método de los Trapecios):

```
"Integracion de un vector (Metodo de los trapecios)"
"vx:= eje x; vy:= eje y; e:= rango de la integral (0..e)"
S ← 0
j ← 0
n ← length(vx) - 1
e_1 ← vxn-1 si e ≥ vxn
      e en cualquier otro caso
Int_Vec(vx, vy, e) := mientras vxj ≤ e_1
                      | h ← (vxj+1 - vxj)
                      | b ← (vxj+1 + vxj) / 2
                      | S ← S + h × b
                      | j ← j + 1
                      S
```

Ejemplo: para un val = 39,

$Int_Vec(U^{(0)}, U^{(1)}, val) = 127.287$, mientras que el valor real debería ser,
 $\int_0^{val} us_0(\xi) d\xi = 126.139$

La población de polímero calculada a partir de la integración numérica se expresa como:

$$u_N_numer(R, \alpha, \xi, \sigma) := \begin{cases} ZU \leftarrow Funcion(R, \alpha) \\ N_1 \leftarrow \left[V \times Int_Vec(ZU^{(0)}, ZU^{(1)}, \xi) + Int_Vec(ZU^{(0)}, ZU^{(2)}, \xi) + \frac{1}{2} V \times Int_Vec(ZU^{(0)}, ZU^{(3)}, \xi) \right] e^{\frac{-\sigma k^2}{2}} \end{cases}$$

Ejemplo: $u_N_numer(R_1, \alpha_1, 3, 0.01) = 26.316$

Representándolo gráficamente, es sencillo observar que el resultado obtenido numéricamente y el obtenido a partir de la interpolación son prácticamente idénticos (**Figura VIII.7**):

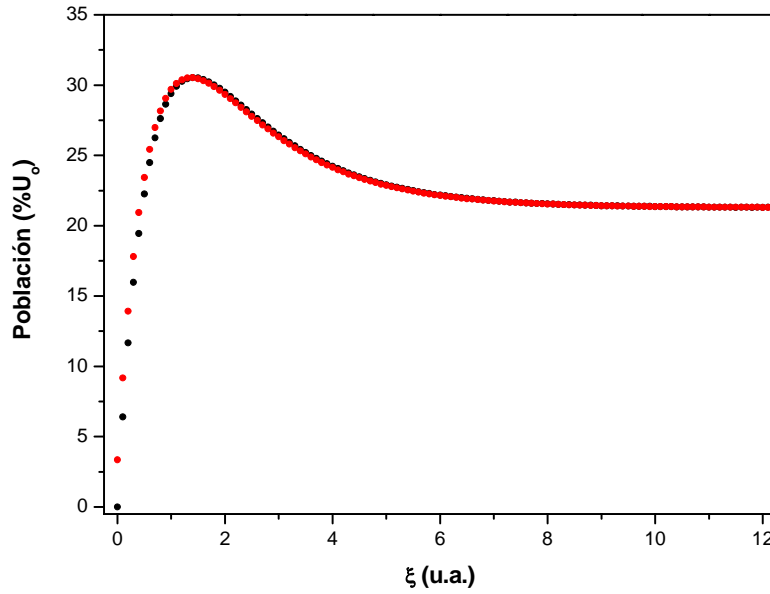
Para $\xi_i = 0, 0.1 \dots \text{end}$ 

Figura VIII.7. Evolución de la población de polímero, como función ξ , para una muestra tipo GP0 con una eficiencia máxima media del 78%, calculada teóricamente: i) de manera numérica (rojo) y, ii) a partir de la interpolación (negro).

A continuación, la idea es calcular las amplitudes de todos los armónicos (en realidad, de los cuatro primeros) que describen la concentración de monómero polimerizado. Se parte de las siguientes ecuaciones (que son totalmente equivalentes a las **ecs. VIII.42 - 45**):

$$dN_{cte} = u_0(\xi) + \frac{1}{2}Vu_1(\xi)$$

$$dN_{cos} = [2Vu_0(\xi) + 2u_1(\xi) + Vu_2(\xi)]\frac{1}{2}e^{-\frac{1}{2}\sigma k^2}$$

$$dN_{2cos} = [Vu_1(\xi) + 2u_2(\xi) + Vu_3(\xi)]\frac{1}{2}e^{-2\sigma k^2}$$

$$dN_{3cos} = [2u_3(\xi) + Vu_2(\xi)]\frac{1}{2}e^{-\frac{9}{2}\sigma k^2}$$

donde dN_{cte} se refiere al término independiente del desarrollo que define la población de polímero, dN_{cos} al coeficiente que va con el $\cos(kx)$, y dN_{2cos} y dN_{3cos} a los coeficientes que van con el $\cos(2kx)$ y $\cos(3kx)$, respectivamente (desarrollo de la serie **ec. III.20**). Se definen las funciones de manera que valgan cero en los valores negativos de exposición para que no haya problemas:

$$N_0 := if \left[\xi < 0, 0, \int_0^\xi \left(us_0(\nu) + \frac{V}{2} us_1(\nu) \right) d\nu \right]$$

$$N_1 := if \left[\xi < 0, 0, \int_0^\xi \left(V \times us_0(\nu) + us_1(\nu) + \frac{V}{2} us_2(\nu) \right) e^{\frac{-\sigma k^2}{2}} d\nu \right]$$

$$N_2 := if \left[\xi < 0, 0, \int_0^\xi \left(\frac{V}{2} us_1(\nu) + us_2(\nu) + \frac{V}{2} us_3(\nu) \right) e^{-2\sigma k^2} d\nu \right]$$

$$N_3 := if \left[\xi < 0, 0, \int_0^\xi \left(\frac{V}{2} us_2(\nu) + us_3(\nu) \right) e^{\frac{-9\sigma k^2}{2}} d\nu \right]$$

De esta manera, $N_t(x, \xi) = N_0(\xi) + N_1(\xi)\cos kx + N_2(\xi)\cos 2kx + N_3(\xi)\cos 3kx$.

Como se puede observar, en realidad, esta función depende de t (a través de ξ) y de x ; sin embargo, inicialmente (**Figura VIII.8**), se va a mostrar sólo la representación correspondiente a $x = 0$ [$N_t(0, \xi) = N_0(\xi) + N_1(\xi) + N_2(\xi) + N_3(\xi)$]:

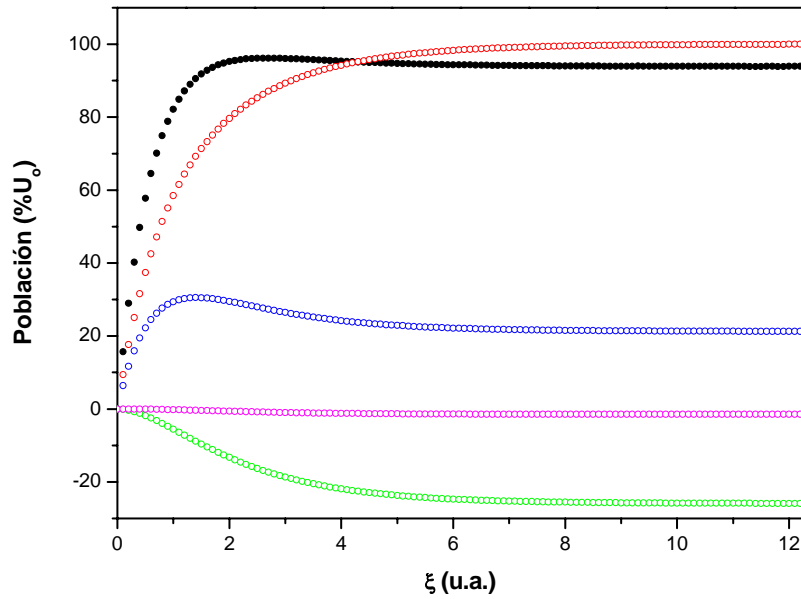


Figura VIII.8. Evolución de las componentes que describen la población de monómero polimerizado como función de la exposición para $x = 0$ (N_0 en color rojo, N_1 en color azul, N_2 en color verde, N_3 en color magenta y la suma de dichas componentes, N_t , en color negro) para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción.

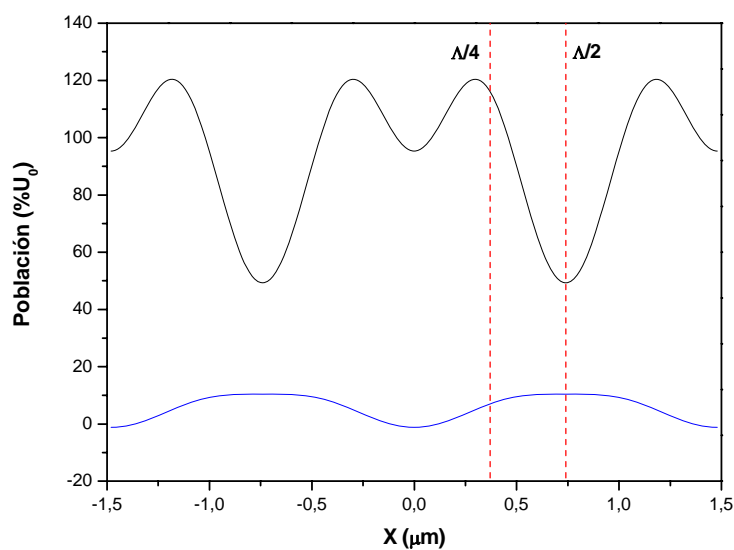


Figura VIII.9. Gráfico i.1: Imagen final de la evolución temporal de las poblaciones de monómero (línea azul) y polímero (línea negra) como función de la variable espacial para una muestra tipo GP0 con una eficiencia de difracción máxima media del 78% y para los siguiente valores de los principales parámetros a emplear durante el ajuste: $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.01\mu\text{m}^2$.

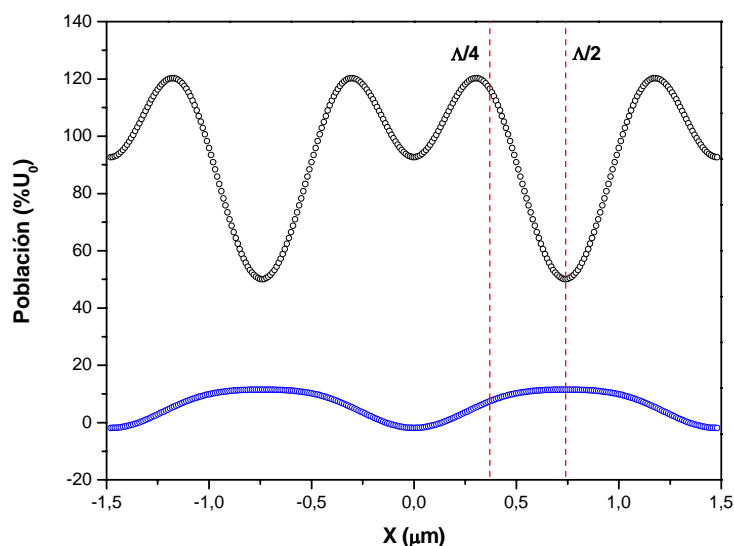


Figura VIII.10. Gráfico i.2: Imagen final de la evolución temporal de las poblaciones de monómero (azul) y polímero (negro) como función de la variable espacial para una muestra tipo GP0 con una eficiencia de difracción máxima media del 78% y para los siguiente valores de los principales parámetros a emplear durante el ajuste: $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.1$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.01\mu\text{m}^2$.

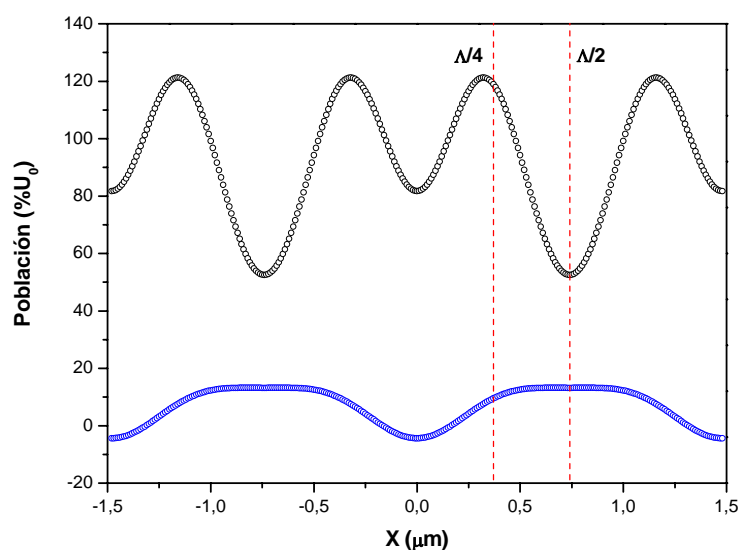


Figura VIII.11. Gráfico i.3: Imagen final de la evolución temporal de las poblaciones de monómero (línea azul) y polímero (línea negra) como función de la variable espacial para una muestra tipo GP0 con una eficiencia de difracción máxima media del 78% y para los siguiente valores de los principales parámetros a emplear durante el ajuste: $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 1.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.01\mu\text{m}^2$.

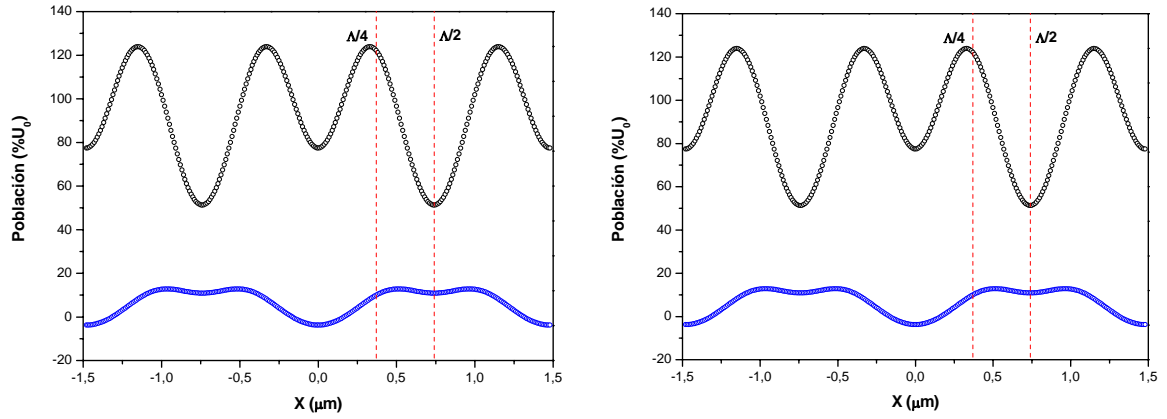


Figura VIII.12. Gráficos i.4 (izquierda), i.5 (derecha): Imágenes finales de la evolución temporal de las poblaciones de monómero (línea azul) y polímero (línea negra) como función de la variable espacial para una muestra tipo GP0 con una eficiencia de difracción máxima media del 78% y para los siguiente valores de los principales parámetros a emplear durante el ajuste: i.4) $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.0$, $R = 0.1$ y $\sigma = 0.01\mu\text{m}^2$; i.5) $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.0$, $R = 1.0$ y $\sigma = 0.01\mu\text{m}^2$.

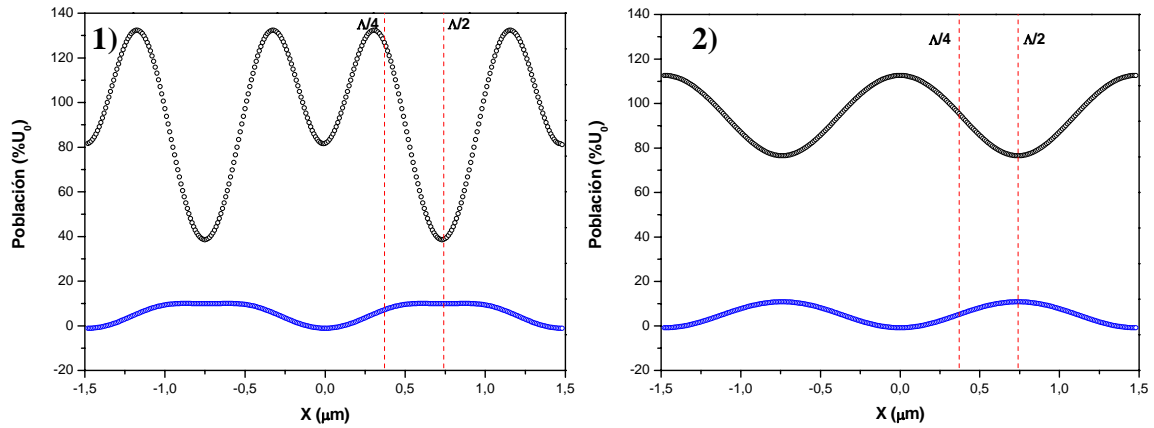


Figura VIII.13. Gráficos i.6 (izquierda) y i.7 (derecha): Imágenes finales de la evolución temporal de las poblaciones de monómero (línea azul) y polímero (línea negra) como función de la variable espacial para una muestra tipo GP0 con una eficiencia de difracción máxima media del 78% y para los siguiente valores de los principales parámetros a emplear durante el ajuste: i.6) $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.0$; i.7) $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.1\mu\text{m}^2$.

Como puede observarse en estas últimas gráficas, el proceso de registro es claramente no-lineal para ciertos valores de los parámetros involucrados.

Una vez resueltas las ecuaciones que definen las poblaciones de monómero y polímero durante el registro de una cierta red de difracción en el material bajo estudio, se analiza las variaciones espaciales que experimentan las amplitudes de los armónicos que describen dichas poblaciones:

$$u_f(x,t) = u_{s_0}(t) + u_{s_1}(t)\cos(kx) + u_{s_2}(t)\cos(2kx) + u_{s_3}(t)\cos(3kx), \text{ que será la tasa de decaimiento de la población de monómero;}$$

$N_T(x,t) = N_0(t) + N_1(t)\cos(kx) + N_2(t)\cos(2kx) + N_3(t)\cos(3kx)$, que será la tasa de crecimiento de la población de polímero.

Para presentarlo gráficamente, tomamos diferentes puntos de la red que se obtiene para una serie de valores de los parámetros involucrados (α , R y σ , principalmente), en diferentes momentos, y los representamos. En particular, en las figuras siguientes podrán verse, por una parte, la evolución espacial de las poblaciones de monómero y polímero congelada en un momento temporal (un cierto fotograma o *frame* razonablemente avanzado), tomando como valores para la ecuación diferencial los siguientes (según la literatura, tanto α como σ varían, normalmente, entre 0 y 1): $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$ (estos datos, experimentales, se mantendrán fijos para cada tipo de muestra), $\alpha = 0.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 1/100 = 0.01 \mu\text{m}^2$ (i.1, **Figura VIII.9**), $\alpha = 0.1$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.01 \mu\text{m}^2$ (i.2, **Figura VIII.10**), $\alpha = 1.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.01 \mu\text{m}^2$ (i.3, **Figura VIII.11**), $\alpha = 0.0$, $R = 0.1$ y $\sigma = 0.01 \mu\text{m}^2$ (i.4, **Figura VIII.12**), $\alpha = 0.0$, $R = 1.0$ y $\sigma = 0.01 \mu\text{m}^2$ (i.5, **Figura VIII.12**), $\alpha = 0.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.0$ (i.6, **Figura VIII.13**), y $\alpha = 0.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 1/10 = 0.1 \mu\text{m}^2$ (i.7, **Figura VIII.13**). Por otra parte, también podrán observarse la evolución temporal de las poblaciones de monómero y polímero en diferentes posiciones espaciales para el caso en que $k = 4.245\mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.01 \mu\text{m}^2$ (caso i.1 de los que acaban de mostrarse): justo en un máximo de creación de polímero, en el medio de la franja luminosa, $xd = \lambda$, Periodo = L (ii.1, **Figura VIII.14.1**), justo en un mínimo de creación de polímero, en el medio de la franja oscura, $xd = \lambda/2$, Periodo = $L/2$ (ii.2, **Figura VIII.14.2**), y a mitad de un máximo de creación de polímero, en una posición intermedia entre las franjas luminosa y oscura, $xd = \lambda/4$, Periodo = $L/4$ (ii.3, **Figura VIII.14.3**).

Además, a la vista de las gráficas que se acaban de mostrar, puede observarse que:

1) a medida que aumenta el ritmo de decaimiento de los coeficientes de difusión, α (para R y σ fijos), parece que la no-linealidad de la evolución de la población de polímero se va haciendo más marcada (aumenta la diferencia entre el valor de la población de polímero en el máximo y la del mínimo que no debería aparecer, como se puede observar en la posición $x = 0$ de las **figuras VIII.9-11**, que va desde $\approx 20\% U_0$ hasta $\approx 40\% U_0$); 2) que a medida que aumenta la relación entre el ritmo de difusión y el de polimerización, R (para α y σ fijos), las poblaciones de polímero no parecen variar en exceso, como se puede observar en las **figuras VIII.9 y VIII.12**; sin embargo, el hecho de que la curva de evolución de N_i (para $x = 0$) vaya, cada vez, tomando un aspecto más monótono creciente, perdiéndose el pico de máximo de eficiencia observado experimentalmente, hace pensar que una elección como $R = 0.3$ resulte razonable (además de ser la que menores no-linealidades presenta); y 3) que a medida se hace más pequeña la distancia en la que deben ser considerados los vecinos, que aumenta σ (para R y α fijos), las no-linealidades presentes en la evolución de la población de polímero parecen disminuir (**Figuras VIII.9 y VIII.13**); sin embargo, como en el caso

anterior, el hecho de que la curva de evolución de N_t (para $x = 0$) vaya, cada vez, tomando un aspecto más monótono creciente, perdiéndose el pico de máximo de eficiencia observado experimentalmente, hace pensar que una elección como $\sigma = 0.01 \mu\text{m}^2$ resulte razonable.

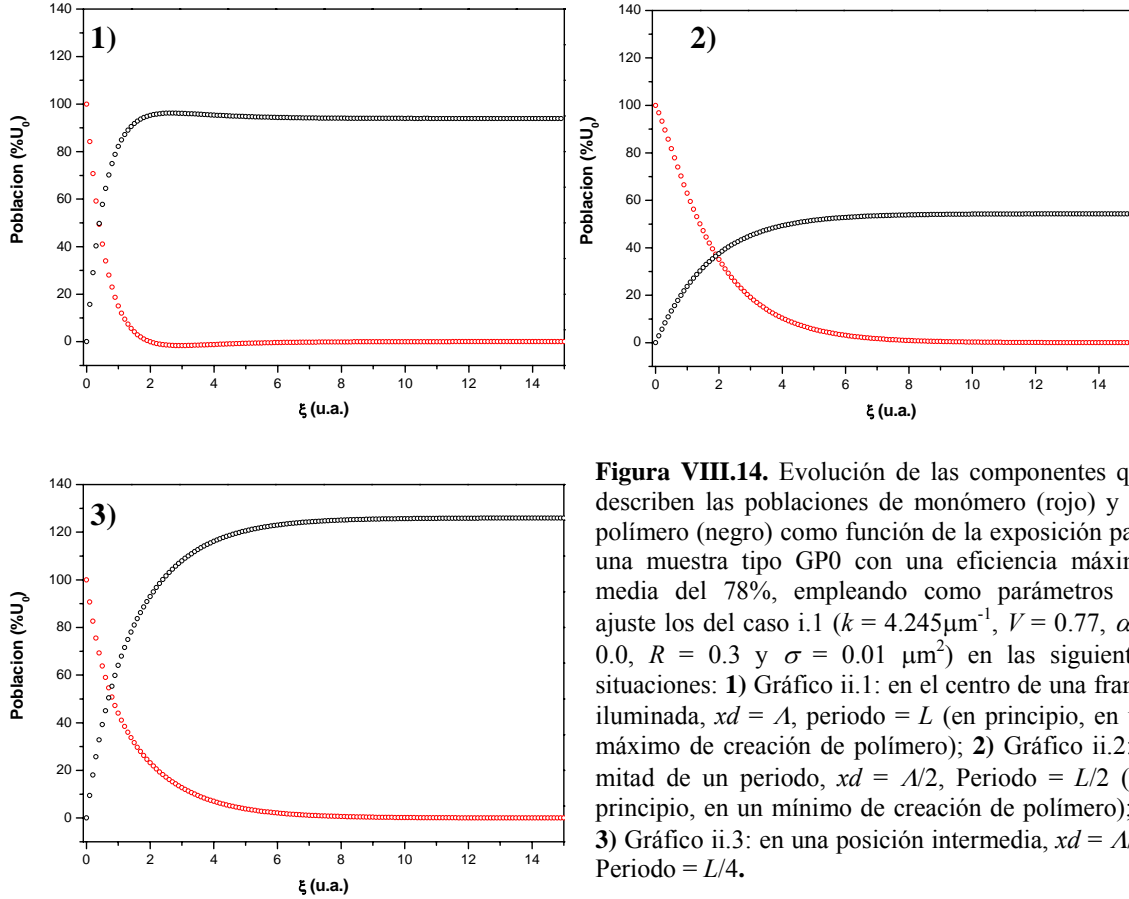


Figura VIII.14. Evolución de las componentes que describen las poblaciones de monómero (rojo) y de polímero (negro) como función de la exposición para una muestra tipo GP0 con una eficiencia máxima media del 78%, empleando como parámetros de ajuste los del caso i.1 ($k = 4.245 \mu\text{m}^{-1}$, $V = 0.77$, $\alpha = 0.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.01 \mu\text{m}^2$) en las siguientes situaciones: **1)** Gráfico ii.1: en el centro de una franja iluminada, $xd = A$, periodo = L (en principio, en un máximo de creación de polímero); **2)** Gráfico ii.2: a mitad de un periodo, $xd = A/2$, Periodo = $L/2$ (en principio, en un mínimo de creación de polímero); y **3)** Gráfico ii.3: en una posición intermedia, $xd = A/4$, Periodo = $L/4$.

Por tanto, la selección de la semillas para iniciar el proceso de optimización en el ajuste entre los datos experimentales y el modelo empleado para las muestras tipo GP0 con una eficiencia máxima media del 78% ($\alpha = 0.0$, $R = 0.3$ y $\sigma = 0.01 \mu\text{m}^2$), ha sido de tal manera debido a que hay que llegar a un compromiso entre la apariencia no-lineal presente en las evoluciones de las poblaciones de polímero en los diferentes casos analizados teóricamente (que debe ser mínima si se pretende ser fiel a las observaciones experimentales, en que ningún orden diferente al orden 1, en el ángulo de Bragg en el que tenía que aparecer, fueron observados) y la similitud entre las curvas teórica y experimental en lo relativo a la evolución de N_t ($x = 0$) (que básicamente, según este modelo, es similar a la de la eficiencia durante el proceso de registro). En la situación seleccionada como la más apropiada, la correspondiente al caso i.1, el valor de la población de polímero sería:

$$N_{-T}(xd,30) = 81.382 (\% U_0); \quad N_{-T}(xd/2,30) = 44.305 (\% U_0).$$

Por tanto,

$$\Delta N_{-T} = \frac{\left[N_{-T}(xd, 30) - N_{-T}\left(\frac{xd}{2}, 30\right) \right]}{2} = 18.538 \text{ (\% } U_0)$$

VIII.5.2. Forma de proceder experimentalmente. Ejemplo: GP0.

Experimentalmente, se conoce la curva de eficiencia de difracción en función del tiempo de la que, a través de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de fase y de volumen, se obtiene la máxima variación de índice, Δn , que asegura el tanto por ciento o por uno de eficiencia máxima que se ha obtenido (*tpc*). El ejemplo que se va a emplear para ilustrar la forma de proceder para obtener los parámetros de ajuste a los que corresponde, será una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia máxima de difracción.

Se empieza por definir la ecuación de la eficiencia frente a Δn siguiendo la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de fase de volumen que es, básicamente, un desarrollo para el primer orden [en términos de la población de polímero, será un desarrollo en $N_{-I}(\xi)$ que, en este caso, es el primer orden]:

$$\eta(x) := if \left(x < 0, 0, \text{sen}^2 \left(\pi x \frac{e}{\lambda \cos \left(\theta \frac{\pi}{180} \right)} \right) \right),$$

siendo x la variable genérica que luego habrá que poner en términos de la modulación del índice de refracción o de la población de monómero polimerizado, según sea necesario. Si se considera el tanto por uno de eficiencia de difracción en el que se está interesado, el obtenido experimentalmente, que es el que ha generado la modulación de índice que se ha producido en el material sol-gel bajo estudio. En este caso, en el que se está estudiando una muestra tipo GP0 con un valor máximo de eficiencia de difracción del 78%,

$$tpc = 0.78$$

Se define una función, $\eta_{-t}(\Delta n)$, de manera que sus ceros nos permitan obtener el valor de Δn buscado, el asociado a la eficiencia obtenida experimentalmente (*tpc*):

$$\eta_{-t}(\Delta n) = \text{sen}^2 \left(\pi \Delta n \frac{e}{\lambda \cos \left(\theta \frac{\pi}{180} \right)} \right) - tpc$$

A continuación se resuelve $\Delta n_s = \text{root} [\eta_{-t}(\Delta n), \Delta n]$, que nos da la modulación del índice correspondiente a los datos experimentales que se han introducido (visibilidad, espaciado de las franjas, eficiencia de difracción máxima, etc.). Empleando como semilla $\Delta n = 8.0 \times 10^{-4}$, el

resultado que se obtiene en este caso es (resultado que debe coincidir con el obtenido al aplicar la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de fase de volumen a los datos experimentales obtenidos en el laboratorio):

$$\Delta n = 8.523 \times 10^{-4}$$

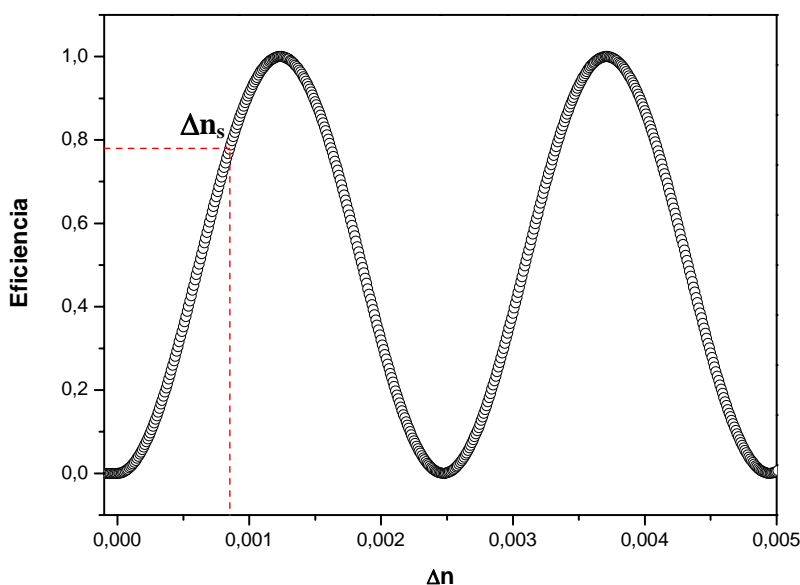


Figura VIII.15. Ejemplo gráfico de una buena elección de semilla para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media (la gráfica corresponde a la relación existente entre eficiencia y modulación de índice resultado de aplicar la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de fase y de volumen a los datos experimentales comentados anteriormente): la correcta elección de la semilla ha permitido trabajar en la primera región de modulación de índice y no en una región de sobre-modulación.

Se representa la relación existente entre la eficiencia y la modulación del índice (**Figura VIII.15**) debido a que puede haber varios valores de Δn_s para los que se obtenga solución [$\eta(\Delta n)$ es periódica] y dadas las condiciones experimentales en que se han realizado los distintos registros recogidos en este trabajo, debe evitarse que la solución corresponda a una región de sobre-modulación.

De esta manera, si se tienen las amplitudes de cada armónico correspondiente a la población de polímero, se puede encontrar la relación entre Δn , modulación que se obtiene del análisis de los datos experimentales a través de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik, y $N_I(\xi)$ (recordar que se ha considerado una aproximación en que sólo esta primera componente de la población de polímero contribuye a la modulación del índice). Para ello, es necesario observar el tipo de curva experimental que se ha obtenido y ajustar los parámetros, que serán: el ξ para el que se obtiene el máximo de eficiencia, el primero de todos que hay que ajustar que es κ , parámetro que relaciona la exposición con la polimerización (primero se ajusta el ξ para el que se obtiene el máximo de

eficiencia, manteniendo la forma de la curva que se obtiene experimentalmente; después, una vez vista la curva experimental, se ajusta κ de manera que la curva teórica se parezca a la experimental) y, por último, antes de los procesos de optimización, son el desplazamiento respecto al origen (a , *offset*), el parámetro que da idea de la no-localidad de los vecinos a tener en cuenta (σ) y α y R los que hay que ajustar de manera que la curva teórica reproduzca de la manera más fiel posible la obtenida en el laboratorio). Una vez hecho esto, $N_I(\xi)$ será proporcional a la variación del índice mediante:

$$\Delta n(\xi) = C_s \times N_I(\xi)$$

Considerando como semilla $C_s = 2.4 \times 10^{-5}$ ($[U_0]^{-1}$), y un $TOL = 10^{-4}$, se redefine la función de eficiencia para despejar el mejor C_s . Para ello, incluyo la relación entre el Δn y el N_I :

$$\eta(C, \xi) = \text{sen}^2 \left(\pi N_I(\xi) C \frac{e}{\lambda \cos\left(\theta \frac{\pi}{180}\right)} \right) - tpc$$

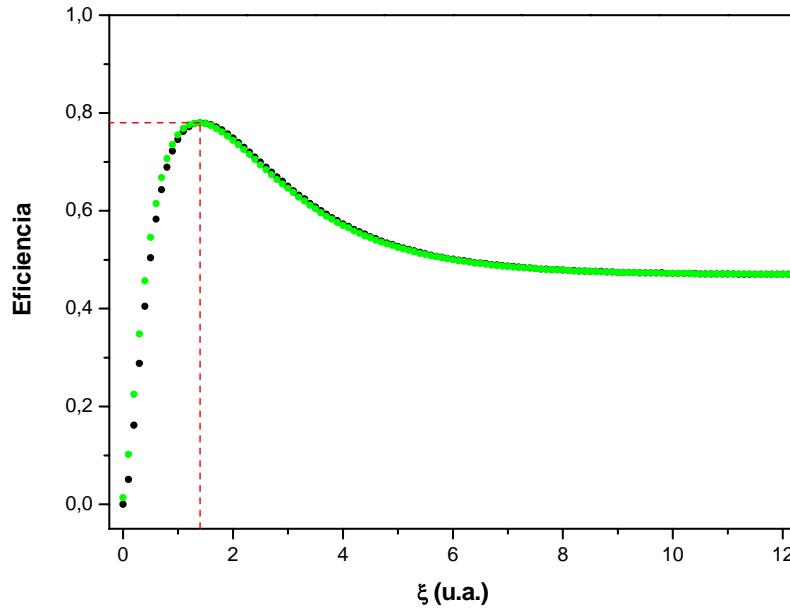


Figura VIII.16. Comparación de las curvas teóricas que describen la evolución de la eficiencia de difracción como función de ξ calculadas a partir de la interpolación (negro) y de la integral numérica (verde) y determinación del valor de ξ , ξ_p , para el que se obtiene el máximo de eficiencia (tpc) para el caso de una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media.

Como se ha mencionado en el párrafo anterior, primero se escoge un ξ que corresponda más o menos con el máximo de eficiencia obtenido experimentalmente; es decir, forzamos, de alguna manera, que el ξ que se pone para resolver el mejor C_s sea, aproximadamente, cercano al máximo

de la curva de eficiencia (la que aparece bajo estas líneas). Así, $\xi_p = 1.4$ (aunque, posteriormente, se han incluido unas líneas para garantizar que el ξ_p sea siempre el correspondiente al máximo); con este valor, busco los ceros de la función $C_s = \text{root}[\eta(C, \xi_p), C]$, obteniendo $C_s = 2.792 \times 10^{-5}$ ($[U_0]^{-1}$). La representación gráfica queda como se muestra en la **figura VIII.16** (curva teórica de la evolución de la eficiencia con la exposición para las condiciones experimentales comentadas y calculada a partir del primer armónico del desarrollo de la población de polímero).

Para garantizar que el ξ_p sea siempre el correspondiente al máximo, se ha incluido lo siguiente:

```

 $\xi_i := \text{Range2Vec}(0, \text{end}, 0.1)$ 
 $j := 0.. \text{length}(\xi_i) - 1$ 
 $vy_{\eta_j} := \eta[C_s \times N_1(\xi_i)]$ 
 $\max(vy_{\eta}) = 0.78$ 
 $\text{cond}(x) := x = \max(vy_{\eta})$ 
 $\xi_{i_{ni}} := \text{Extract}(vy, \eta, \text{cond})$ 
 $ni := \xi_{i_{ni}}$ 
 $\xi_{i_{ni}} = 1.4$ 
 $\xi_p := \xi_{i_{ni}}$ 

```

Para ver si resulta fiable lo que ha sido obtenido gráficamente:

$$N_1(\xi_p) \times C_s = 8.523 \times 10^{-4} \quad \text{ó} \quad u_{N_numer}(R_1, \alpha_1, \xi_p) \times C_s = 8.523 \times 10^{-4},$$

que efectivamente se parece a: $\Delta n_s = 8.523 \times 10^{-4}$. Es decir, la modulación de índice que se obtiene con Kogelnik a partir de la curva de crecimiento de la red, Δn_s , se aproxima razonablemente bien al valor que se obtiene a partir del primer armónico de la población de polímero, lo que parece razonable dado que en ambos casos se considera el primer orden del desarrollo en cosenos.

Una forma razonable de obtener el C_s , en caso de tener problemas para hallarlo es calcular directamente:

$$C_{sg} = \frac{\Delta n_s}{N_1(\xi_p)}$$

De esta manera, $C_{sg} = 2.792 \times 10^{-5}$ ($[U_0]^{-1}$), valor muy parecido al obtenido al resolver el $C_s = \text{root}[\eta(C, \xi_p), C]$ que aparecía unas líneas más arriba.

VIII.5.2.1. Análisis de la curva experimental.

Como veremos más tarde, resulta totalmente equivalente analizar la curva experimental de la eficiencia de difracción en función de la exposición empleada durante el proceso

de registro que la de modulación del índice de refracción (que se obtiene a través de los datos de evolución de la eficiencia de difracción y de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik).

Para analizar los datos experimentales, se empieza por leer los valores experimentales relacionados con el proceso de registro: la eficiencia máxima (tpc), la evolución de la eficiencia con la exposición durante el proceso (se carga en el programa desarrollado en *Mathcad* el archivo de texto obtenido durante el proceso de registro, *GP0_78.txt* en este caso), y la irradiancia a la que se realizó:

$$effi_exp := tpc \text{ (0.78, en este caso);} \quad Irr = 35.28 \text{ mW/cm}^2;$$

Por si acaso ocurre que la curva experimental obtenida es demasiado rara, es decir, tiene demasiados picos o sobre-muestreos o algún otro problema, se procede a suavizarla, para lo que habrá que utilizar la instrucción:

$$Eff_sauve = medsmooth(Eff^{(1)}, 11)$$

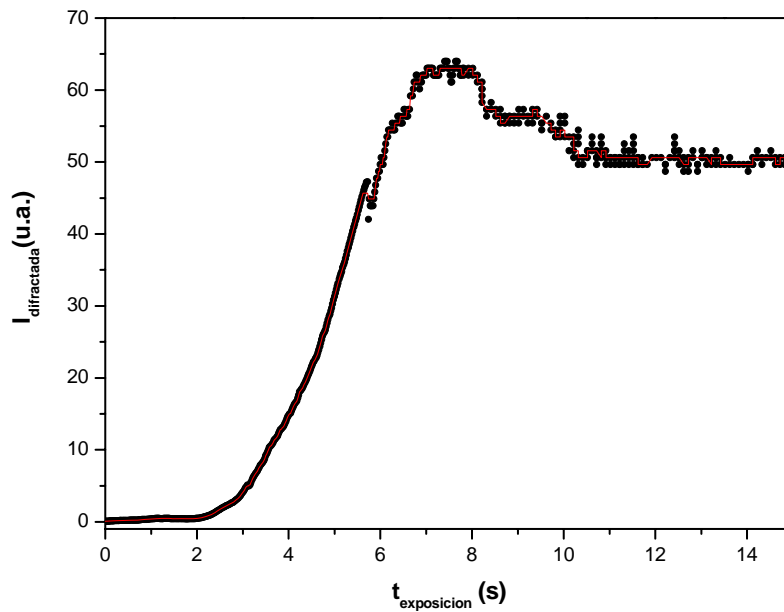


Figura VIII.17. Curva experimental (datos experimentales, puntos negros, y curva suavizada, línea roja) que describe la evolución de la eficiencia de difracción (en este caso se muestra la irradiancia difractada, pero son totalmente equivalente salvo factores de conversión) como función del tiempo de exposición para el caso de una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media.

A continuación, **figura VIII.17**, se muestra cómo quedan la curva experimental y la suavizada para el caso de las muestras tipo GP0 con una eficiencia máxima media del 78%.

Algunos parámetros del vector que contiene los datos experimentales son:

$$Lenght(Eff^{(0)}) = 858; \quad max(Eff^{(1)}) = 63.985; \quad max(Eff_sauve) = 63.03$$

Se crea un nuevo vector de coordenadas x que sea creciente porque la matriz inicial tiene muchos valores repetidos y se debe interpolar para poder analizar los resultados (básicamente, los puntos cuya baja resolución en cifras decimales hace que aparezcan repetidos, los ordenamos artificialmente para que no haya repetidos).

$$i := 0..length(Eff^{(0)}) - 1; \quad \text{suavizando:} \quad Eff_x_i := (Eff^{(0)})_i + i/10^6;$$

$$\text{normalizando:} \quad Eff_y_i := \frac{(Eff^{<1>})_i \times effi_exp}{\max(Eff^{<1>})}$$

Y para la versión suavizada,

$$Eff_suave_y_i := \frac{(Eff_suave)_i \times effi_exp}{\max(Eff_suave)}$$

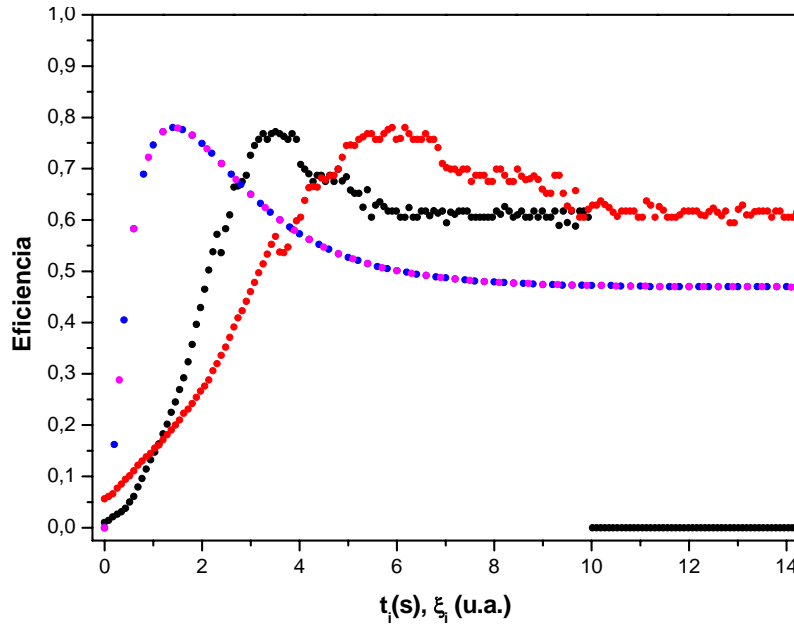


Figura VIII.18. Distintas curvas teóricas [curvas teóricas que describen la evolución de la eficiencia de difracción como función de ξ calculadas a partir de la interpolación (puntos azules) y de la integral numérica (puntos magenta)] y experimentales [suavizado lineal, $\eta(t_i + 1.5, \kappa)$, puntos negros, y $\eta(t_i + 4.09, 2 \cdot \kappa)$, puntos rojos, en función de del tiempo de exposición, t_i] para el caso de una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media.

Por su parte, para el máximo tiempo se tiene:

$$t_max := \max(Eff_x) \text{ (máximo de las } x \text{ de la curva de eficiencia)} \Rightarrow t_max = 17.121,$$

de manera que el κ que permite tener curvas teóricas de apariencia similar a las experimentales (**Figura VIII.18**), será:

$$\kappa = 0.019 \text{ cm}^2 \text{mW}^{-1} \text{s}^{-1}$$

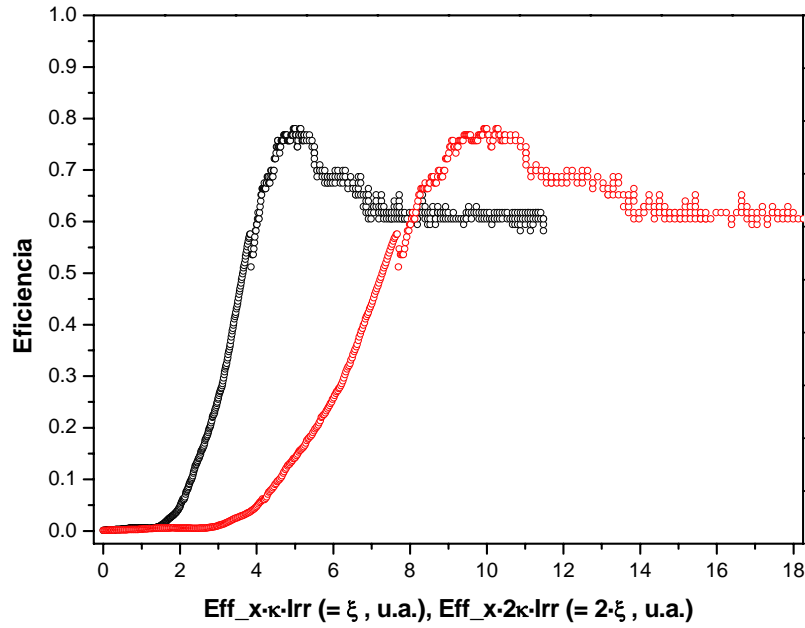


Figura VIII.19. Distintas curvas experimentales de eficiencia (suavizado lineal como función de ξ , puntos negros, y suavizado lineal como función de 2ξ , puntos rojos) para el caso de una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media.

Para poder seguir con el análisis de los resultados obtenidos durante el almacenamiento de información en una muestra tipo GP0 cuya eficiencia máxima media es de un 78%, se hace una interpolación dinámica; es decir, si cambia el factor de escala en el eje X debido a la elección de κ (que es la variable b en el comando *Minerr*), se deben interpolar los valores experimentales teniendo en cuenta el nuevo eje. Esto debe hacerse en cada paso de la búsqueda del mejor ajuste de κ . Además, se crea una nueva función para la expresión teórica de forma que si se le piden valores mayores que los que se han obtenido experimentalmente, devuelva un valor constante seleccionado. En este caso, 0. De esta forma, se completan los valores de los vectores a analizar en *Minerr* con datos que no afecten al ajuste final.

$$Eff_li(x,k) := \text{if } [x > t_max \times \kappa \times Irr, 0, \text{linterp}(Eff_x \times \kappa \times Irr, Eff_y, x)]$$

$$Eff_suave_li(x,k) := \text{if } [x > t_max \times \kappa \times Irr, 0, \text{linterp}(Eff_suave_x \times \kappa \times Irr, Eff_suave_y, x)]$$

$$Eff_li(0.1, \kappa) = 1.5 \times 10^{-3}$$

$$Eff_suave_li(0.1, \kappa) = 1.5 \times 10^{-3}$$

Como ya se había comentado, el valor semilla de κ que se va a emplear (aunque luego lo mejoraremos) y que debe hacer que se reproduzcan curvas teóricas similares a la experimental, será: $\kappa = 0.019 \text{ cm}^2 \text{mW}^{-1} \text{s}^{-1}$. Con esta elección y con $t_i := 0, t_max/200..t_max$, se obtienen las **figuras VIII.18 y VIII.19**.

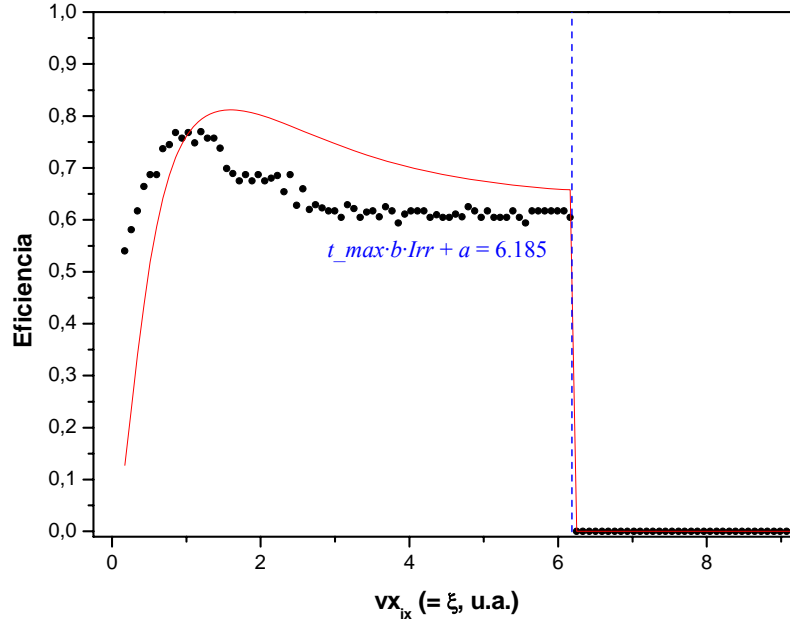


Figura VIII.20. Primera aproximación de ajuste teórico (línea roja) a los datos experimentales (puntos negros) realizada a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, empleando como semillas $a := -2.875$, $b := 1.5 \times 10^{-2}$, $c := R_I \times 1.35$, $alf = 0.0$, $C_s := 2.792 \times 10^{-5}$ ($[U_0]^{-1}$), $sig = 0.01 \mu m^2$, para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media. La línea azul discontinua marca el valor máximo de ξ hasta el que llega el ajuste ($t_max \cdot b \cdot Irr + a = 6.185$) teniendo en cuenta los valores semilla de $\kappa(b)$ y del *offset* (a).

A continuación, habría que **buscar los mejores κ y $\Delta\xi$** (que es la variable a , la que corresponde al “*off-set*” o retraso que presentan las muestras en cuanto al inicio de su capacidad de almacenamiento, que no comienza exactamente en el momento de iniciar la exposición) posibles empleando la función **Minerr**. Para ello, primero hay que definir una serie de parámetros (NOTA: se ha tomado $ix_min := 2$ porque para realizar el ajuste hay que prescindir de algunos puntos del principio, con mucho peso, que no parecen aportar mucha información; en realidad, el problema es que la curva teórica siempre pasa por el (0,0). Sin embargo, la experimental, parece necesitar un primer proceso, no contemplado por el modelo seguido, que lleva a que la polimerización no comience hasta un poco después de iniciarse la exposición):

$$\begin{aligned} vx_max &:= t_max \\ ix &:= ix_min..ix_max \\ ix_max &:= 200 & ix_min &:= 2 \end{aligned}$$

Los valores de x son creados según los datos originales:

$$vx_{ix} := vx_max \frac{ix}{ix_max}$$

Por su parte, los valores que se introducen en la variable vy son los reales, los ya definidos en el ajuste lineal:

$$vy_{ix} := \eta[C_s \times N_l(vx_{ix})]$$

En general,

$$F(x,aa,bb) := Eff_li(x - aa,bb)$$

Se crea una nueva función para la expresión teórica de la eficiencia de forma que si se le piden valores mayores que los que se han introducido experimentalmente, la función devuelve un valor constante seleccionado (en este caso, 0). De esta forma, se van completando los valores de los vectores a analizar con **Minerr** con datos que no afecten al ajuste final:

$$Eff_teorica(x,aa,cc,\alpha\alpha,bb,CC_{ss},\sigma\sigma) := \text{if } \{x > (t_max \times bb \times Irr + aa), 0, \eta[CC_{ss} \times u_N_interp(cc,\alpha\alpha,x,\sigma\sigma)]\},$$

siendo u_N_interp la población de polímero calculada a partir de la integral numérica. Recordar que x , aa , cc , $\alpha\alpha$, bb , CC_{ss} y $\sigma\sigma$ son las variables asociadas a los parámetros ξ , $off-set$, R , α , κ , C_s y σ , respectivamente; asimismo. Si se consideran como semillas para los parámetros desconocidos:

$$a := -2.875; \quad b := 1.5 \times 10^{-2}; \quad c := R \times 1.35; \quad alf := 0.0; \quad C_s := 2.792 \times 10^{-5} ([U_0]^{-1}); \quad sig = 0.01 \mu m^2;$$

Se ha tomado $\alpha = 0$, lo que significa que se ha considerado que el coeficiente de difusión va a permanecer constante durante el proceso de exposición, constante con el tiempo $D_i(t) = D_a$. Con todo esto, la gráfica que se obtiene al introducir estos valores en el modelo teórico que se ha estado describiendo será la **figura VIII.20**.

Para evaluar la bondad del ajuste, se crea una función que permita determinar el error cuadrático del que se parte (el asociado a la variable c , que es R):

$$SEE_C(cc) := \sum_{ix} [Eff_teorica(vx_{ix},a,cc,alf,b,Cs,sig) - F(vx_{ix},a,b)]^2$$

que, al valorarla, da como resultado: $SSE_C(c) = 1.009$ y $F(2,a,b) = 0.687$.

VIII.5.2.2. Ajuste de los parámetros.

Una vez seleccionados unos valores de partida para los principales parámetros de ajuste, que proporcionan un ajuste teórico con una cierta calidad (dada por el ERROR mostrado al final del apartado anterior), habrá que empezar la búsqueda de los valores de los distintos parámetros que minimizan el error (es decir, la búsqueda del mejor ajuste); para ello, habrá que empezar la resolución del bloque con el comando *Given*:

$$TOL := 10^{-7} \quad CTOL := 10^{-7}$$

Given

$$SSE_C(c) = 0$$

Comando con la que se fuerza la condición de que la **suma de cuadrados de la diferencia** sea nula.

$C := \text{Minerr}(c)$

Se cierra el bloque con el comando **Minerr** para buscar los parámetros de mejor ajuste.

La solución a este primer proceso de optimización, **el mejor ajuste parcial de R** (que luego se mejorará) es: **$C = R = 0.3332$** .

$$ERR = 0.664,$$

de manera que la representación gráfica de este ajuste queda (**Figura VIII.21**).

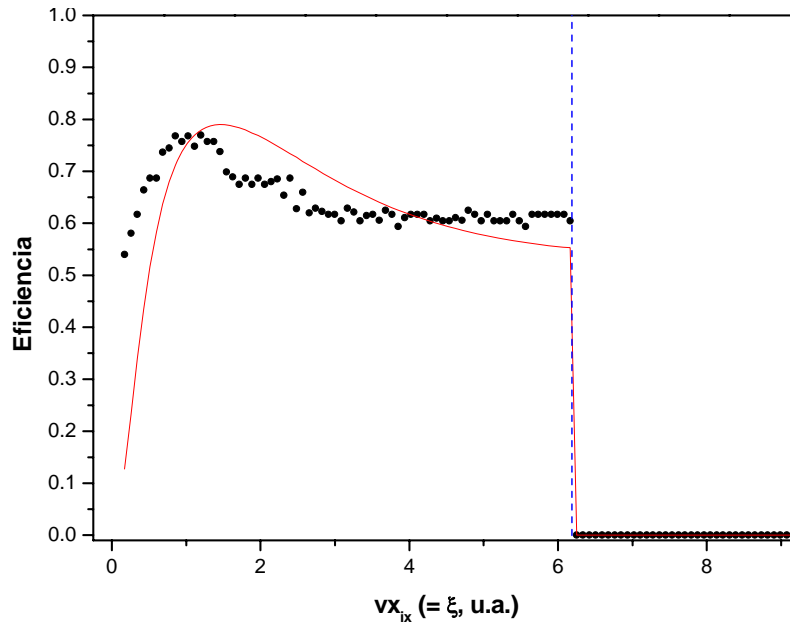


Figura VIII.21. Solución gráfica correspondiente al primer proceso de optimización (búsqueda de un mejor $C(R)$ que el seleccionado como semilla) del ajuste teórico (línea roja) a los datos experimentales (puntos negros), realizada a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media, en el que se mantiene el valor de todos los parámetros mostrados en la **figura VIII.20** salvo c que, como solución al proceso de optimización, pasa a ser $c = 0.3332$. Como no se han modificado los valores de a ni de b , el valor máximo de ξ hasta el que llega el ajuste no se ve afectado respecto al de la **figura VIII.20** ($t_{\max} \cdot b \cdot Irr + a = 6.185$).

De igual forma, se crea una función que permita determinar el error cuadrático pero, en esta ocasión, el asociado a las variables a y b (el *offset* y κ). Por ello, la función que habrá de crearse será bidimensional:

$$SEE_AB(aa,bb) := \sum_{ix} [Eff_teorica(vx_{ix}, aa, C, alf, bb, Cs, sig) - F(vx_{ix}, aa, bb)]^2$$

Los valores de los que partimos son: $a := -2.875$; $b := 1.5 \times 10^{-2}$;

el rango de estas dos variables en el que vamos a buscar un mínimo para el error serán:

$$\begin{array}{lll} a0 := -1.7; & a1 := -3.7; & agrid := 16 \\ b0 := 1.1 \times 10^{-2}; & b1 := 2.1 \times 10^{-2}; & bgrid := 20 \end{array}$$

Estos rangos, finalmente, determinan si el mínimo seleccionado es local o no, de manera que habrá que seleccionarlos de forma cuidadosa para garantizar que no nos dejemos ningún error más bajo que el de que seleccionamos fuera del rango elegido.

Como ya se comentó al inicio de esta sección, para realizar optimizaciones de dos variables de manera conjunta, resulta necesario definir dos funciones asociadas a esas variables y la matriz de los errores cuadráticos medios. Una vez definida, se crea la matriz V_m :

$$V_m := \text{CreaMatriz}(\text{SSE_AB}, a0, a1, b0, b1, agrid, bgrid),$$

para lo que resulta necesario definir los vectores que incluyen los rangos de valores de los parámetros a y b :

$$a_ejes := \text{Range2Vec}\left[a0, a1, \frac{(a1 - a0)}{agrid}\right] \quad \text{length}(a_ejes) = 17$$

$$b_ejes := \text{Range2Vec}\left[b0, b1, \frac{(b1 - b0)}{bgrid}\right] \quad \text{length}(V_m^{(0)}) = 17$$

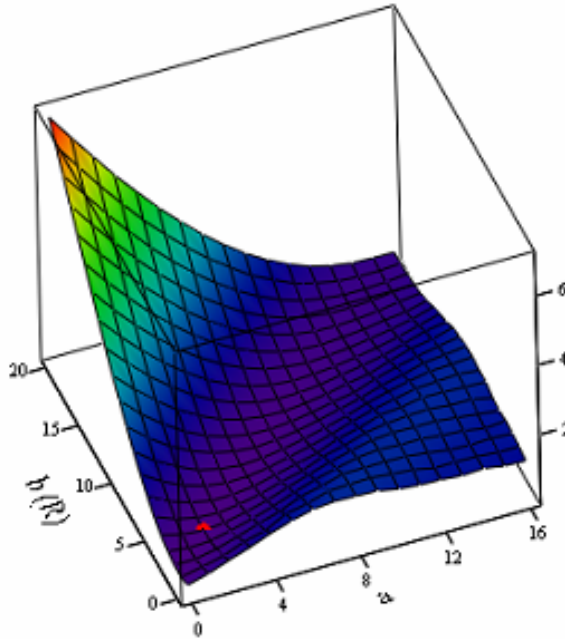


Figura VIII.22.. Representación gráfica de la matriz que define el error, V_m (eje Z), como función de los valores de a y b , y del mínimo error, $\min(V_m)$ (punto rojo), para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media.

De esta manera,

$$\min(V_m) = 0.182$$

$$\text{condi}(x) := x = \min(V_m), \quad \text{que será la condición que se utilizará.}$$

El índice localizado que define el mínimo en la matriz es:

$$\text{indice} := \text{Locate}(V_m, \text{condi})$$

$$Vm_{indice0,indice1} = 0.182,$$

valor mínimo de error encontrado; los valores de a y b correspondientes a este mínimo ERROR serán:

$$a_{ejes(indice0)} = -1.95; \quad b_{ejes(indice1)} = 1.3 \times 10^{-2};$$

llegados a este punto, se define el punto localizado para representarlo, aunque habrá que convertirlo en función:

$$P_x(y) := indice0; \quad P_y(y) := indice1; \quad P_z(y) := Vm_{indice0,indice1},$$

y los nuevos parámetros: $A := a_{ejes(indice0)}$; $B := b_{ejes(indice1)}$;

Para comprobar que la selección de a y b es correcta, que corresponde a un mínimo del ERROR, puede observarse la representación gráfica de la evolución del ERROR con a y b (**Figura VIII.22**).

En la **figura VIII.23** se representa la curva obtenida como resultado del proceso de optimización en busca del error mínimo como función de a y b .

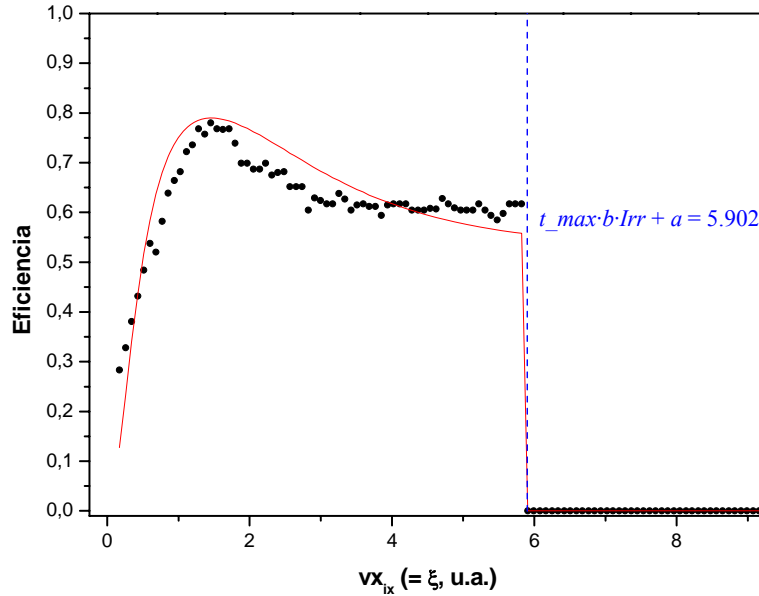


Figura VIII.23. Solución gráfica correspondiente al proceso de optimización de a (*offset*) y b (κ) del ajuste teórico (línea roja) a los datos experimentales (puntos negros), realizada a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media, en el que se mantiene el valor de todos los parámetros mostrados en la **figura VIII.21** salvo a y b que, como solución al proceso de optimización, pasan a ser: $a = -1.95$, $b = 1.3 \times 10^{-2}$. Al haberse modificado los valores de a y de b , el valor máximo de ξ hasta el que llega el ajuste se ve afectado respecto a la figura anterior ($t_{max} \cdot b \cdot Irr + a = 5.902$).

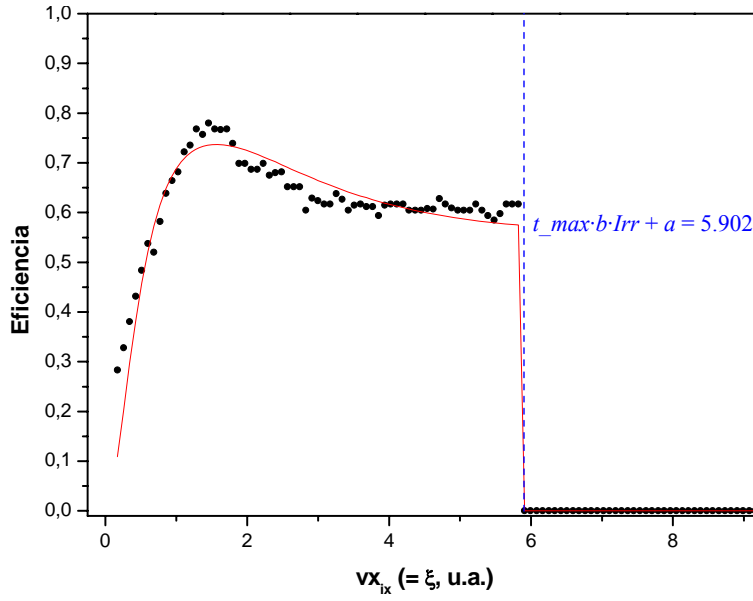


Figura VIII.24. Solución gráfica correspondiente al proceso de optimización de C y C_s del ajuste teórico (línea roja) a los datos experimentales (puntos negros), realizada a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media, en el que se mantiene el valor de todos los parámetros mostrados en la **figura VIII.23**, salvo C y C_s que, como solución al proceso de optimización, pasan a ser: $C = 0.3912$, $C_s = 2.582 \times 10^{-5} \text{ ([U}_0\text{]}^{-1})$. En este caso, el valor máximo de ξ hasta el que llega el ajuste coincide con el del caso anterior ($t_{\max} \cdot b \cdot Irr + a = 5.902$).

Para realizar el proceso de optimización asociado a las variables C (R) y a C_s , habrá que crear una función que permita determinar el error cuadrático pero, en esta ocasión, incluyendo los valores de A y B que se acaban de obtener. Así,

$$SEE_CS(cc, CCss) := \sum_{ix} [Eff_teorica(vx_{ix}, A, cc, alf, B, CCss, sig) - F(vx_{ix}, A, B)]^2$$

que, al valorarla, da como resultado: $SSE_CS(c, C_s) = 0.518$ y $F(2, a, b) = 0.687$.

A continuación habrá que empezar la búsqueda de los valores de los distintos parámetros que minimizan el error (es decir, la búsqueda del mejor ajuste); para ello, al igual que se hizo al inicio del proceso de búsqueda del menor ERROR, habrá que empezar la resolución del Bloque con el comando *Given*:

$$TOL := 10^{-7} \quad CTOL := 10^{-7}$$

Given

$$SSE_CS(c, C_s) = 0$$

Se fuerza la condición de que la **suma de cuadrados de la diferencia** sea nula

$$\begin{pmatrix} C \\ C_s \end{pmatrix} := Minerr(c, C_s)$$

Se cierra el bloque con la orden *Minerr* para buscar los parámetros de mejor ajuste.

La solución a este proceso de optimización, **los mejores ajustes parciales de R y de C_s** , será:

$$CS = 2.582 \times 10^{-5} [U_0]^{-1} \quad (\text{se partía de } C_s = 2.792 \times 10^{-5} [U_0]^{-1})$$

$$C = 0.3912$$

$$ERR = 0.103;$$

en la que la forma de evaluar este error ha sido partir de:

$$SEE_C(aa, bb, cc, \alpha\alpha, CCss, sig) := \sum_{ix} [Eff_teorica(vx_{ix}, aa, cc, \alpha\alpha, bb, CCss, sig) - F(vx_{ix}, aa, bb)]^2,$$

en la que se han introducido los valores correspondientes: $SSE_C(A, B, C, \alpha, C_s, sig) = 0.103$.

De esta manera, la representación del ajuste teórico a los datos experimentales en este punto del proceso de búsqueda del ERROR mínimo, quedará como se muestra en la **figura VIII.24**.

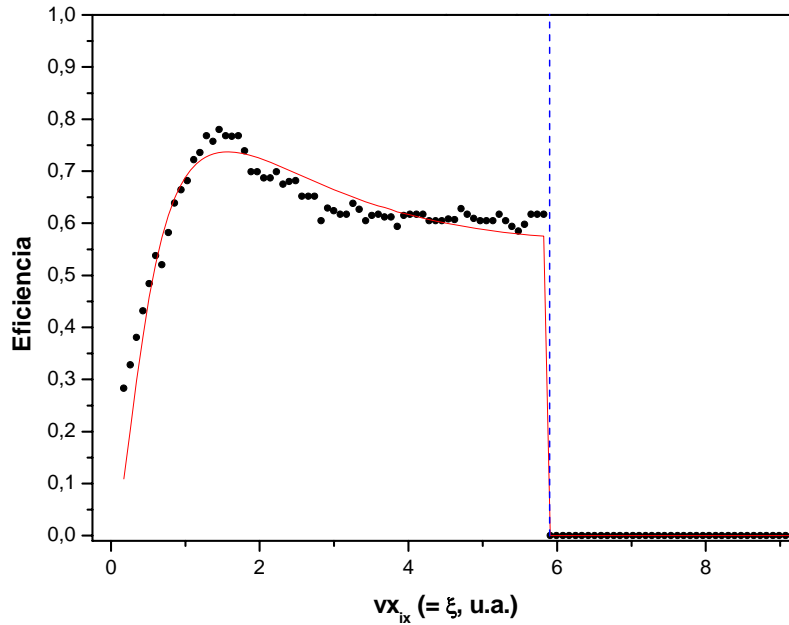


Figura VIII.25. Solución gráfica correspondiente a los procesos de optimización de α (caso 1) y σ (caso 2) del ajuste teórico (línea roja) a los datos experimentales (puntos negros), realizada a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media, en el que se mantiene el valor de todos los parámetros mostrados en la **figura VIII.24** salvo: 1) α que, como solución al proceso de optimización (caso 1), pasa a ser: $\alpha = -1 \times 10^{-6}$ ($= 0$, como se ha explicado anteriormente); y 2) σ que, como solución al proceso de optimización (caso 2), pasa a ser: $\sigma = 0.01 \mu m^2$, que coincide con el valor semilla del que se partía. En ambos casos, el valor máximo de ξ hasta el que llega el ajuste coincide con el del caso anterior ($t_{max} \cdot b \cdot Irr + a = 5.902$).

Ahora, el siguiente paso consiste en **buscar el mejor α** , para ello, como en las anteriores ocasiones, resulta necesario crear una función que permita determinar el error cuadrático asociado a la variable α (variación temporal del coeficiente de difusión):

$$SEE_{-}\alpha(\alpha\alpha) := \sum_{ix} [Eff_{-}teorica(vx_{ix}, A, C, \alpha\alpha, B, CS, sig) - F(vx_{ix}, A, B)]^2$$

que, al valorarla, nos da como resultado: $SSE_{-}\alpha(alf) = 0.103$ y $F(2,a,b) = 0.687$. Posteriormente, se empieza la búsqueda de el/los valor/es de α capaz/ces de minimizar el error (es decir, la búsqueda del mejor ajuste); para ello, habrá que empezar la resolución del Bloque con el comando *Given*:

	$TOL := 10^{-7}$	$CTOL := 10^{-7}$
<i>Given</i>		
$SSE_{-}\alpha(alf) = 0$	Se fuerza la condición de que la suma de cuadrados de la diferencia sea nula	
$alf \geq 0.001$	Condición que se incluye para evitar los valores negativos (que carecen de significado físico)	
$ALFA := Minerr(alf)$	Se cierra el bloque con la orden <i>Minerr</i> para buscar los parámetros de mejor ajuste.	

La solución a este proceso de optimización, **el mejor ajuste parcial de α** es:

$$ALFA = -1 \times 10^{-6} \text{ (que, teniendo en cuenta el } TOL, \text{ es } \approx 0);$$

$$ERR = 0.103,$$

con lo que la representación gráfica de este ajuste queda (**Figura VIII.25**):

De igual manera que se acaba de hacer con α , a continuación va a llevarse a cabo la **búsqueda del mejor σ** (que da idea de la no-localidad del proceso de formación de las redes, fotopolimerización y difusión, bajo estudio). Para ello, se empieza por crear la función que permite determinar el error cuadrático asociado a la variable σ .

$$SEE_{-}\sigma(\sigma\sigma) := \sum_{ix} [Eff_{-}teorica(vx_{ix}, A, C, ALFA, B, CS, \sigma\sigma) - F(vx_{ix}, A, B)]^2$$

que, al valorarla, nos da como resultado: $SSE_{-}\sigma(sig) = 0.103$ y $F(2,a,b) = 0.687$. Como en casos anteriores, se buscan el/los valor/es de σ capaz/ces de minimizar el error a través de la resolución del Bloque con el comando *Given*:

	$TOL := 10^{-7}$	$CTOL := 10^{-7}$
<i>Given</i>		
$SSE_{-}\sigma(sig) = 0$	Se fuerza la condición de que la suma de cuadrados de la diferencia sea nula.	
$sig \geq 0.00001$	Condición que se incluye para evitar los valores negativos (que carecen de significado físico).	
$SIGMA := Minerr(sig)$	Se cierra el bloque con la orden <i>Minerr</i> para buscar los parámetros de mejor ajuste.	

La solución a este proceso de optimización, **el mejor ajuste parcial de σ** es:

$$SIGMA = 0.01 \mu m^2;$$

$$ERR = 0.103,$$

valor de σ exactamente igual al que se empleó como semilla inicialmente, de manera que la representación gráfica de este ajuste queda como la que se muestra en la **Figura VIII.25**.

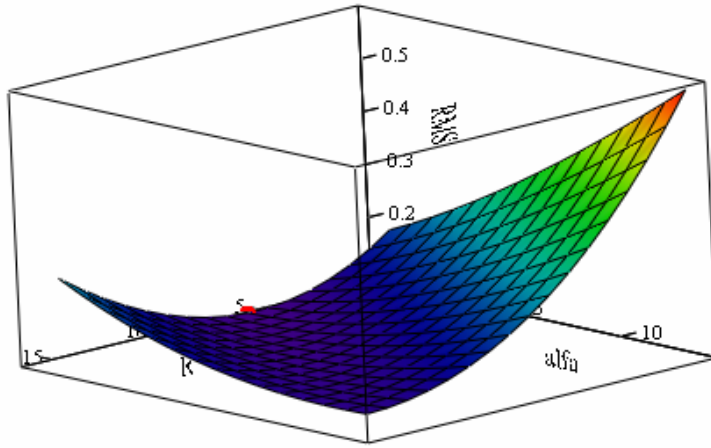


Figura VIII.26. Representación gráfica de la matriz que define el error, V_m (eje Z), como función de los valores de α y $C(R)$, y del mínimo error, $\min(V_m)$ (punto rojo), para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media. Como puede observarse, parece que el ajuste está pidiendo valores de α menores, algo no posible debido a que $\alpha \geq 0$.

Para finalizar el proceso de optimización, el de búsqueda del ERROR mínimo, se crea una función que, en esta ocasión, permita determinar el error cuadrático asociado a las variables α y C (el parámetro que determina el ritmo de caída del coeficiente de difusión y la R). Por ello, la función que crearemos será, de nuevo, bidimensional:

$$SEE_C\alpha(cc, \alpha\alpha) := \sum_{ix} [Eff_teorica(vx_{ix}, A, cc, \alpha\alpha, B, CS, SIGMA) - F(vx_{ix}, A, B)]^2$$

La valoramos para saber el valor del que partimos: $SSE_C\alpha(C, ALFA) = 0.103$

Los otros valores de los que se parte para este proceso son: $\alpha := -1 \times 10^{-6}$; $C := 0.391$;

el rango de estas dos variables en el que vamos a buscar un mínimo para el error serán (en este caso, de nuevo los rangos determinan si el mínimo seleccionado es local o no; por ello, habrá que seleccionarlos de forma cuidadosa para garantizar que no nos dejamos ningún error más bajo que el de trabajo fuera del rango elegido):

$$\begin{aligned} \alpha 0 &:= 0; & \alpha 1 &:= 0.1; & agrid &:= 14; \\ c0 &:= 0.35; & c1 &:= 0.45; & bgrid &:= 16. \end{aligned}$$

Se vuelve a hacer uso de las funciones de apoyo **Range2ec** y **Locate**, para crear la matriz de errores cuadráticos en función del rango definido para α y c , la matriz $V\alpha c_m$:

$$V\alpha c_m := CreaMatriz(SSE_C\alpha, c0, c1, \alpha 0, \alpha 1, cgrid, agrid).$$

Se crean, asimismo, los vectores que incluyen los rangos de valores de los parámetros α y R :

$$\alpha_ej es := Range2Vec\left[\alpha 0, \alpha 1, \frac{(\alpha 1 - \alpha 0)}{\alpha grid}\right] \quad length(\alpha_ej es) = 15;$$

$$c_ej es := Range2Vec\left[c 0, c 1, \frac{(c 1 - c 0)}{c grid}\right] \quad length(Vac_m^{(0)}) = 17.$$

De esta manera,

$$min(Vac_m) = 0.103;$$

$$condi(x) := x = min(Vac_m), \quad \text{que será la condición que utilizaremos.}$$

El índice localizado que define el mínimo en la matriz es:

$$indice := Locate(Vac_m, condi)$$

$$Vac_m_{indice0, indice1} = 0.103$$

$$indice = \begin{pmatrix} 7 \\ 0 \end{pmatrix}$$

con lo que los valores correspondientes que se obtiene son:

$$c_ej es_{(indice0)} = -0.3937; \quad \alpha_ej es_{(indice1)} = 0;$$

se define el punto localizado para representarlo:

$$P_x(y) := indice0; P_y(y) := indice1; P_z(y) := Vac_m_{indice0, indice1},$$

y los nuevos parámetros: $C := c_ej es_{(indice0)}$; $ALFA := \alpha_ej es_{(indice1)}$; $ALFA = 0$.

De esta manera, se obtiene la representación gráfica de la matriz que define el error, V_m (eje Z), como función de los valores de α y $C(R)$, y del mínimo error, $min(V_m)$ (punto rojo), para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media (**Figura VIII.26**).

Finalmente, conviene comprobar en qué valor de ξ queda el máximo y el valor del propio máximo para que, en caso de distar mucho del máximo de eficiencia experimental, hacer otra optimización de C_s para intentar mejorarlo:

$$\xi_i := Range2Vec(0, end, 0.1)$$

$$j := 0..length(\xi_i) - 1$$

$$vy_ \eta_j := Eff_teorica(\xi_i_j, A, C, ALFA, B, CS, SIGMA)$$

$$max(vy_ \eta) = 0.733$$

$$cond(x) := x = max(vy_ \eta)$$

$$\xi_i := Extract(vy, \eta, cond)$$

$$ni := \xi_i_1$$

$$\xi_i_{ni} = 1.6$$

$$\xi_p := \xi_{i_{ni}},$$

de manera que $Eff_{teorica} \approx 0.73$ (es decir, el máximo de eficiencia teórica queda un poco por debajo del máximo de eficiencia experimental).

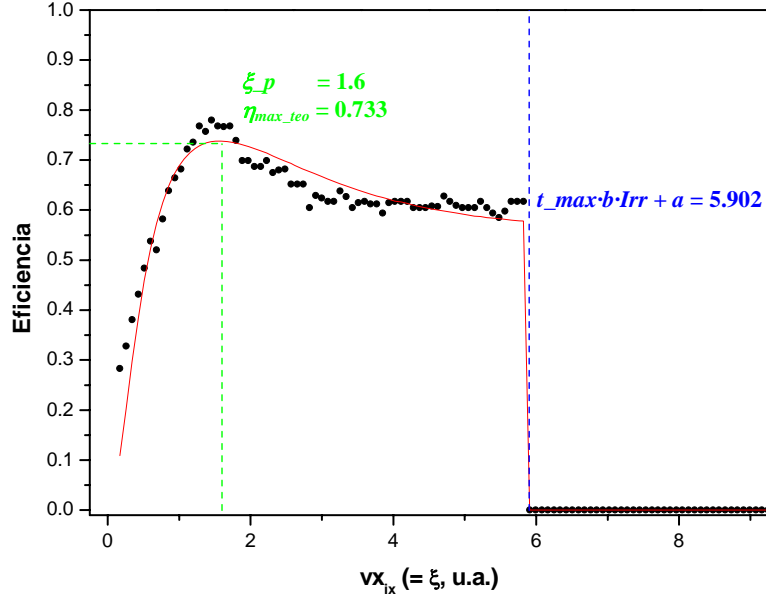


Figura VIII.27. Solución gráfica en la que se muestra la eficiencia de difracción correspondiente a la finalización del proceso de optimización (con los valores listados en el último párrafo: $\Delta\xi_f$, R_f , κ_f , α_f , C_{s_f} , σ_f), en la que se presenta el ajuste teórico (línea roja) a los datos experimentales (puntos negros), realizado a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media.

La curva final correspondiente al ajuste de los datos experimentales a los teóricos con los siguientes valores para los principales parámetros de ajuste,

$$\begin{array}{ll} \Delta\xi_f := A; & \Delta\xi_f := -1.95; \\ R_f := C; & R_f = 0.3937; \\ \kappa_f := B; & \kappa_f := 1.3 \times 10^{-2}; \\ \alpha_f := ALFA; & \alpha_f = 0.0; \\ C_{s_f} := CS; & C_{s_f} = 2.582 \times 10^{-5} \\ \sigma_f := SIGMA; & \sigma_f = 0.01, \end{array}$$

quedará como se muestra en la **Figura VIII.27**.

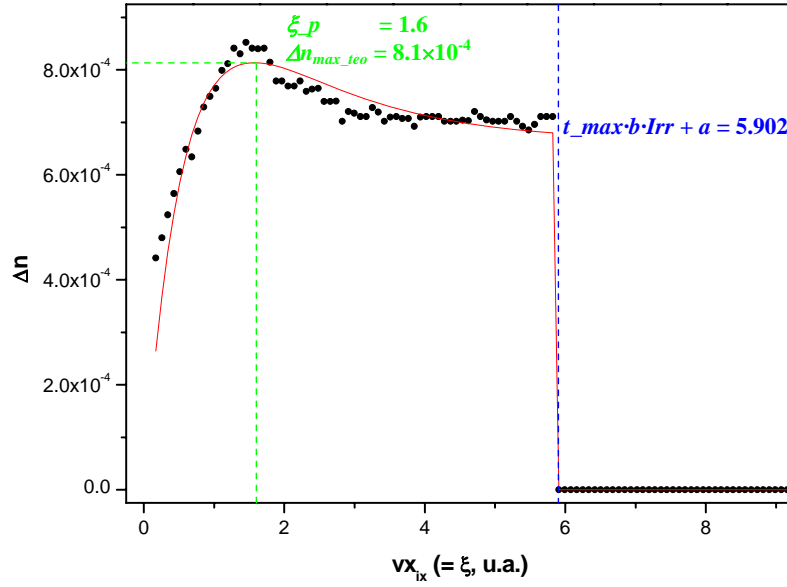


Figura VIII.28. Representación gráfica de la variación del índice de refracción (calculada a partir de la teoría de ondas acopladas de Kogelnik para hologramas de fase y de volumen) correspondiente a la finalización del proceso de optimización (con los mismos valores para $\Delta \xi_f$, R_f , κ_f , α_f , C_{s_f} y σ_f resultantes del proceso de optimización que se han empleado en la **Figura VIII.27**), en la que se presenta el ajuste teórico (línea roja) a los datos experimentales (puntos negros), realizado a partir del modelo de J. T. Sheridan *et al.*, para una muestra tipo GP0 con un 78% de eficiencia de difracción máxima media.

El **error cuadrático medio** que define la bondad de nuestro ajuste final será:

$$\frac{SEE_C(A, B, C, ALFA)}{(ix_max - ix_min) - 2} = 5.3 \times 10^{-4}$$

Si se desea mostrar cómo es este **ajuste respecto a la variación del índice de refracción durante el registro holográfico** (algo que es totalmente equivalente a lo que acabamos de hacer, ya que la curva de modulación del índice experimental se saca de la de la eficiencia gracias a la teoría de ondas acopladas de Kogelnik de forma inmediata):

$$\Delta n(x) := \lambda \frac{\arcsen(\sqrt{x})}{\pi e} \cos\left(\theta \frac{\pi}{180}\right)$$

De esta manera, la curva correspondiente a la evolución de Δn quedará (**Figura VIII.28**).

Por último, el valor para el coeficiente de difusión que los parámetros de ajuste proporcionan sería:

$$Da := R_f \times \kappa_f \times \frac{Irr}{k^2} \quad D_a = 0.01 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}.$$

VIII. 6. Técnicas experimentales adicionales para el estudio de los materiales fotoconductores.

A la hora de describir la técnica experimental empleada para la caracterización de la fotorrespuesta del material, intentó remarcarse que pese a que a partir de los experimentos de PC resulta posible extraer cierta información sobre los mecanismos involucrados en el proceso de fotogeneración de portadores y su posterior transporte (es decir, el proceso de fotogeneración de corriente), resulta necesario implementar técnicas adicionales para obtener esa información de manera inequívoca. A continuación, pretenden resumirse el estado actual de la implementación de algunas de estas técnicas, así como la teoría asociada a las mismas. En particular, se tratarán brevemente la técnica conocida como descarga xerográfica, XD (*Xerographic Discharge*), que permite conocer la eficiencia de fotogeneración sin verse afectada por los procesos de transporte, y la conocida como tiempo de vuelo, TOF (*Time of Flight*), que precisamente permite obtener información sobre los procesos de transporte que se producen en los materiales bajo estudio.

VIII.6.1. Descarga xerográfica.

Como se ha intentado mostrar a lo largo del **capítulo IV**, los experimentos de medida de la fotoconductividad (o la fotosensibilidad) pueden dar cierta información sobre el funcionamiento de los materiales fotoconductores en lo concerniente a los procesos involucrados en su fotorrespuesta, sobre todo a la hora de comparar materiales de la misma naturaleza. Sin embargo, históricamente, se ha establecido que son los experimentos de descarga xerográfica los que mayor información proporcionan, si bien resulta una técnica experimental infinitamente más complicada de realizar que la de PC, al menos con el tipo de muestras de los materiales fotoconductores sol-gel basados en PVK/TNF que han sido preparadas.

Existen multitud de aproximaciones para implementar este tipo de técnica basada, fundamentalmente, en la observación del proceso de descarga, fotoinducida, de un condensador cargado previamente mediante una descarga corona (carga superficial depositada sobre la superficie del material fotoconductor bajo estudio). La configuración que se ha escogido para esta breve descripción (y para ser implementada en nuestro laboratorio) ha sido la de realizar una descarga placa-placa (en principio, por simplificar el posterior proceso de lectura), iluminar con luz de una longitud de onda adecuada (514nm en este caso) y registrar con un electrómetro de alta precisión la descarga producida por efecto de dicha iluminación; es decir, medir el decaimiento del potencial superficial de una muestra bajo iluminación, muestra que inicialmente fue cargada por la descarga corona.

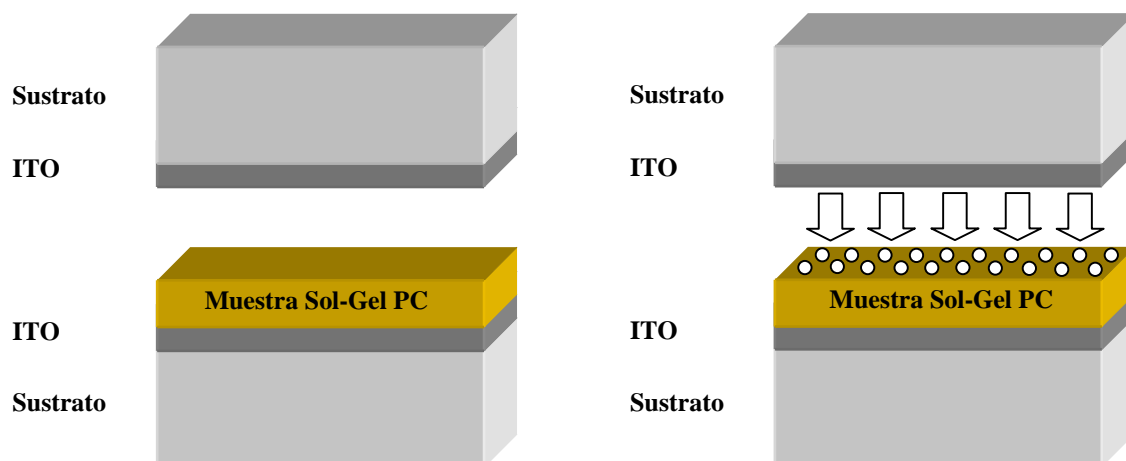


Figura VIII.29. Representación esquemática del montaje experimental empleado para los experimentos de descarga xerográfica sobre las muestras sol-gel de material fotoconductor basadas en PVK/TNF.

Según la configuración escogida (**Figura VIII.29**), la muestra empleada sería similar a la de la **figura IV.3**: sin embargo, al no necesitar incorporar un electrodo de pintura de Ag, no fue necesario el uso del *Kapton*. En este caso, el espesor de las muestras era de, aproximadamente, 4μm. Así, la superficie superior de la muestra queda libre para poder ser cargada mediante la descarga corona producida desde el electrodo transparente, el sustrato de vidrio superior recubierto de ITO (**Figura VIII.29**), frente al que se encuentra. La medida de la descarga se realiza a través de un electrómetro de alta sensibilidad de la siguiente manera: primero, se realiza la carga de la superficie de la muestra (es importante que las placas se encuentre perfectamente enfrentadas, normales la una a la otra); a continuación, se cambia la posición del circuito de carga/descarga con un conmutador de alto voltaje, se ilumina la muestra por el lado de la placa de descarga y, simultáneamente, se mide la descarga del condensador plano-paralelo que forman las placas conductoras y que corresponde al decaimiento del potencial superficial al que se cargó la muestra.

La descarga es medida bajo condiciones de oscuridad (corriente de oscuridad) y bajo la iluminación con un haz de luz monocromática, $\lambda = 514\text{nm}$ (fotocorriente), de intensidad conocida, I . La configuración empleada y descrita anteriormente (placa conductora + muestra + placa conductora), puede ser descrita como un condensador que está descargándose con un ritmo de cambio en la densidad de carga superficial, dQ/dt , que vendrá dado por:

$$\frac{dQ}{dt} = -C \left(\frac{dV}{dt} \right) = \Phi(E) \delta e = \sigma(E) E \quad (\text{Ec. VIII.56})$$

donde C es la capacidad por unidad de área del condensador formado para la realización del experimento de XD ($C = \epsilon_r \epsilon_0 / d$, donde d es el espesor del condensador y ϵ_r y ϵ_0 son las constante

dieléctrica relativa y del vacío, respectivamente), dV/dt es el ritmo de cambio del potencial superficial, $\Phi(E)$ es la eficiencia de fotogeneración, δ es el número de fotones absorbidos por unidad de área y por segundo, e es la unidad de carga elemental, $\sigma(E)$ es la fotoconductividad y E es el valor del campo eléctrico en la muestra y se considera uniforme, como ya se ha mencionado, para un condensador plano-paralelo ($E = V/d$, siendo V el voltaje aplicado y d , de nuevo, el espesor del condensador formado para la realización del experimento). El fotoconductor cargado muestra, normalmente, una pequeña descarga en condiciones de oscuridad que es independiente de la iluminación. La fotoconductividad, $\sigma(E)$, vendrá dada, por tanto, por:

$$\sigma(E) = \frac{-\epsilon\epsilon_0}{V} \left(\left. \frac{dV}{dt} \right|_{\text{iluminado}} - \left. \frac{dV}{dt} \right|_{\text{oscuridad}} \right) \quad (\text{Ec. VIII.57})$$

En régimen de absorción débil [$\alpha d < 1$, pues según se mostraba en el **capítulo IV** todas las muestras mostraban $\alpha d \in (0.012 - 0.52)$], teniendo en cuenta que el recorrido medio de los portadores en estas condiciones es $d/2$, y en condiciones de estado estacionario, el número de fotones absorbidos por unidad de área y por segundo será:

$$\delta = \frac{I\alpha d}{2\hbar\omega} \quad (\text{Ec. VIII.58})$$

donde I es la densidad de potencia de la fuente de iluminación (irradiancia) con fotones de energía $\hbar\omega$ y α es el coeficiente de absorción. La eficiencia de fotogeneración puede deducirse a partir de la medida de la fotoconductividad obtenida mediante esta técnica, XD. De acuerdo con las **expresiones VIII.56 y VIII.58**, la eficiencia de fotogeneración puede escribirse de la forma:

$$\Phi(E) = 2\hbar\omega \frac{\sigma(E)}{I} \frac{E}{e\alpha d} \quad (\text{Ec. VIII.59})$$

expresión que coincide con la Φ_{ex} empleada para tratar los datos experimentales obtenidos de las medidas de fotoconductividad (**capítulo IV**) a la hora de tratarlos con el modelo de L. Onsager.

Por tanto, en el caso de los ensayo de XD lo que se hace es introducir la ΔV obtenida durante la descarga placa-placa del condensador previamente cargado por el proceso corona para, a través de la **ec. VIII.57**, sacar la σ que, posteriormente, se introduce en la **ec. VIII.59** con el fin de obtener Φ .

VIII.6.2. Tiempo de vuelo.

Como ya ha sido comentado en otras secciones de este trabajo, la técnica conocida como tiempo de vuelo (TOF, *time of flight*) es una técnica experimental que permite obtener información sobre la movilidad de los portadores de carga encargados de la corriente en ciertos materiales.

Para poder realizar esta técnica se emplean muestras en la configuración de condensador con ventanas transparentes descrita en la **figura IV.3** (si bien en este caso el espesor habría de ser mayor que el de las muestras empleadas en el **capítulo IV**). El condensador es iluminado a través de esta ventana y la luz absorbida fotogenera portadores de carga que son colectados por el electrodo metálico después de haberse transportado a través de la muestra. Esta colección de los portadores foto-generados da lugar a una fotocorriente. La detección se realiza gracias a la medida de la caída de voltaje que se produce en una resistencia, R , colocada después de la muestra en un circuito que también contenga una fuente de alimentación (similar al que se mostraba en la **figura IV.4**). Si se excita la muestra con pulsos de luz cortos (del orden de ns), la movilidad de los portadores puede deducirse a partir de la forma de la corriente transitoria. Cuando lo que se estudia es la fotoconductividad, la muestra suele excitarse con pulsos de luz cuya duración (típicamente 100ms o superiores) es mucho mayor que el tiempo de tránsito de los portadores en el material. Por ello, pueden considerarse condiciones de excitación de estado “cuasi-estacionario” durante la iluminación. La excitación pulsada es preferible frente a la continua porque reduce los efectos de formación de carga espacial interna. Por esta misma razón, la intensidad de luz se mantiene en su nivel más bajo. La fotocorriente, i_{ph} , y la fotoconductividad, $\sigma(E)$, vienen dadas por (**Ec. VIII.60**):

$$i_{ph} = \frac{V_{ph}}{R} = \sigma(E)ES = n_D e \mu ES \quad (\text{Ec. VIII.60})$$

donde V_{ph} es el voltaje medido a través de la resistencia, R , S es la superficie de la región iluminada de la muestra y n_D es el número de portadores foto-generados por centímetro cúbico, que responde a la ecuación siguiente:

$$n_D = \Phi(E) \frac{I \alpha \tau}{\hbar \omega} \quad (\text{Ec. VIII.61})$$

En esta expresión, τ es el tiempo de vida de los portadores foto-generados y $\Phi(E)$ la eficiencia de fotogeneración. En equilibrio, el número de portadores colectados en el electrodo metálico se puede aproximar por el número de portadores foto-generados en la ventana transparente, con lo que el tiempo de vida, τ , de los portadores foto-generados, puede identificarse con el tiempo de tránsito de los portadores por la muestra; su expresión será $\tau = d/\mu E$, donde μ es la movilidad de los portadores en la muestra. En este caso, la eficiencia de fotogeneración de nuevo responde a la **ec. VIII.59**, con lo que de los valores experimentales correspondientes a esta eficiencia, podría obtenerse la movilidad de los portadores.

Hasta la fecha, en lo concerniente a los ensayo de TOF sólo se han realizado pruebas iniciales, para las que además de haber utilizado el sistema experimental antes mencionado, se ha empleado una fuente de luz proveniente de un láser de Nd:YAG (*Infinity 40-100, Coherent®*), doblado a una $\lambda = 532$ nm y con pulsos de ns, un diodo para sincronizar la medida de la descarga del condensador formado a través de osciloscopio, y el propio osciloscopio (*Hewlett Packard Infinium*).